



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE DE COMPÓSITO LIGNINA/TiO₂ COM RESÍDUO DE AGAVE
SISALANA E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE BISFENOL-A

ALEIR JOICE DE OLIVEIRA SILVA



João Pessoa – PB

Maio/2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE DE COMPÓSITO LIGNINA/TiO₂ COM RESÍDUO DE AGAVE
SISALANA E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE BISFENOL-A

ALEIR JOICE DE OLIVEIRA SILVA*

Tese de doutorado apresentada como
requisito para obtenção do título de
Doutor em Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

Orientadora: Profa. Dra Marta Maria da Conceição

*Bolsista Capes

João Pessoa – PB

Maio/2024

FICHA CATALOGRÁFICA

S586s Silva, Aleir Joice de Oliveira.

Síntese de compósito lignina/TiO₂ com resíduo de Agave Sisalana e aplicação na remoção de bisfenol-A / Aleir Joice de Oliveira Silva. - João Pessoa, 2024.
77 f. : il.

Orientação: Marta Maria da Conceição.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Agave sisalana (sisal). 2. Contaminante emergente. 3. Compósito lignina/TiO₂. 4. Remoção de bisfenol-A. I. Conceição, Marta Maria da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 633.526.2(043)

Síntese de compósito lignina/TiO₂ com resíduo de Agave Sisalana e aplicação na remoção de Bisfenol-A.

Trabalho de Tese de Doutorado apresentado pela aluna ALEIR JOICE DE OLIVEIRA SILVA e aprovado pela Comissão Examinadora composta abaixo, realizada no dia 31 de maio de 2024.

Documento assinado digitalmente
 **MARTA MARIA DA CONCEIÇÃO**
Data: 01/04/2024 11:47:16-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof^a Dr^a Marta Maria da Conceição
CTDR/UFPB
Orientadora/Presidente

Documento assinado digitalmente
 **CICERO FLAVIO SOARES ARAGÃO**
Data: 01/04/2024 08:09:58-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Cicero Flávio Soares Aragão
UFRN/Natal-RN
Examinador

Documento assinado digitalmente
 **TICIANO GOMES DO NASCIMENTO**
Data: 31/05/2024 21:14:08-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Ticiano Gomes do Nascimento
UFAL/Maceió-AL
Examinador

Documento assinado digitalmente
 **ANA PAULA DE MELO ALVES GUEDES**
Data: 01/04/2024 12:38:48-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof^a Dr^a Ana Paula de Melo Alves Guedes
DQ/UFPB
Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **JOSÉ GERMANO VERAS NETO**
Data: 01/04/2024 18:12:47-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. José Germano Veras Neto
DQ/UEPB
Examinador

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho a minha mãe, Expedita Joelma de Oliveira Silva, por todo amor e cuidado, pelos ensinamentos e por estar ao meu lado em todos os momentos”.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A minha família, pelo apoio e por estar junto em todos os momentos, especialmente a minha mãe, por todo esforço e dedicação. Agradeço também aos meus dois irmãos, Jobson e Tiago, por estarem sempre ao meu lado;
- ✓ Ao meu companheiro Franklin, por estar sempre ao meu lado, me apoiando em todas as áreas da minha vida;
- ✓ A Prof.^a Dr.^a. Marta Maria da Conceição, pela orientação, paciência, confiança e incentivo ao longo dessa jornada;
- ✓ A Prof.^a Dr.^a. Maria Gardênnia da Fonseca, por suas contribuições na elaboração e escrita deste trabalho;
- ✓ A colega Débora pela ajuda na execução dos experimentos deste trabalho;
- ✓ As colegas Lucilane e Denise pelo auxílio nos ensaios de adsorção e análises de PCZ;
- ✓ A todos os professores e profissionais do NPE-LACOM;
- ✓ A Todos os professores do PPGQ da UFPB pelos conhecimentos compartilhados;
- ✓ A CAPES pela bolsa concedida;
- ✓ A PROPESQ/PRPG/UFPB (projeto código: PVM13514-2020);
- ✓ A MCTIC/CNPq/Instituto Nacional de Tecnologia-Ciência dos Polissacarídeos (projeto código: 406973/2022-9).

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	15
INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
1.2 Objetivo Geral	18
1.3 Objetivos específicos	18
1.4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
1.4.1 Lignina	19
1.4.2 Agave Sisalana (sisal) como fonte de lignina	23
1.4.3 Compósitos de lignina/TiO ₂ aplicados na remoção de contaminantes....	25
1.4.4 Bisfenol-A.....	26
1.4.4.1 Remoção de bisfenol-A por meio de degradação fotocatalítica	27
1.4.4.2 Remoção de bisfenol-A por adsorção	29
1.4.5 Estrutura do TiO ₂ e métodos de síntese de compósitos carbono/TiO ₂ ...	32
CAPÍTULO 2	34
MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1 Matéria-prima.....	35
2.2 Tratamento físico do bagaço do sisal	36
2.3 Composição lignocelulósica do bagaço de sisal.....	36
2.3.1 Umidade.....	36
2.3.2 Cinzas	37
2.3.3 Extrativos	37
2.3.4 Lignina	38
2.4 Extração de Lignina	38
2.5 Preparação dos compósitos	40
2.6 Testes fotocatalíticos	40
2.7 Ensaios de adsorção.....	40
2.8 Técnicas de caracterização.....	42
CAPÍTULO 3.....	44
RESULTADOS E DISCUSSÃO – COMPOSIÇÃO LIGNOCELULÓSICA E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA	44
3.1 Composição lignocelulósica	45
3.2 Extração de lignina.....	46
CAPÍTULO 4.....	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	50

4.1 Propriedades estruturais, morfológicas e térmicas	51
CAPÍTULO 5	57
RESULTADOS E DISCUSSÃO – testes fotocatalíticos	57
5.1- Testes fotocatalíticos	58
CAPÍTULO 6	61
RESULTADOS E DISCUSSÃO - ENSAIOS DE ADSORÇÃO	61
6.1 Ensaio de adsorção	62
6.1.1 Efeito da dosagem inicial de adsorvente	62
6.1.2 Efeito do pH	63
6.1.3 Efeito do tempo de remoção	64
6.1.4 Efeito da concentração inicial de BPA	64
6.2 Isotermas de adsorção	65
6.3 Mecanismo de adsorção	67
6.4 Cinética de adsorção	69
6.5 Reutilização do adsorvente	70
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO	73
7.1 Conclusão	74
8.1 Referências bibliográficas	75
Apêndice	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Os três principais componentes da parede vegetal celular	20
Figura 2: Molécula de lignina e suas ligações típicas	20
Figura 3: Plantação de sisal	24
Figura 4: Estrutura química do bisfenol-A	26
Figura 5: Mecanismo proposto de degradação fotocatalítica mediada pelo radical .OH.....	28
Figura 6: Mecanismo proposto de degradação fotocatalítica mediada pelo radical $^1\text{O}_2$	29
Figura 7: Modelo de adsorção de moléculas de bisfenol-A na superfície do adsorvente....	31
Figura 8: Estruturas primárias do TiO_2 . (A) anatase, (B) Brookita, (C) rutilo	33
Figura 9: Resíduo do sisal	35
Figura 10: Gráfico de Pareto para avaliar a significância dos parâmetros e suas interações	47
Figura 11: Gráfico de superfície resposta para avaliar como a resposta pureza de lignina varia fixando a concentração de solução no nível +1.....	48
Figura 12: Difrátogramas de raios-X dos materiais sintetizados	51
Figura 13: Espectros de espectroscopia vibracional no infravermelho	52
Figura 14: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2	53
Figura 15: Potencial Zeta.....	54
Figura 16: Diagrama de especiação química para o bisfenol-A.....	55
Figura 17: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura. (a) TiO_2 , (b) 0,75g-Lignina/ TiO_2 , (c) 0,5g-Lignina/ TiO_2 e (d) 0,25g-Lignina/ TiO_2	56
Figura 18: Distribuição de tamanho médio de partícula para a compósito 0,5-Lignina/ TiO_2	56
Figura 19: Testes fotocatalíticos realizados sob luz UVC	59
Figura 20: Testes fotocatalíticos realizados sob luz visível.....	60
Figura 21: Espectros de reflectância difusa para os materiais sintetizados.....	60
Figura 22: Ensaios de dosagem inicial de adsorvente	62
Figura 23: Ensaios de variação de pH	63
Figura 24: Ensaios variando o tempo de contato	64
Figura 25: Ensaios variando a concentração inicial de solução de BPA	65
Figura 26: Modelo de isoterma de Freundlich	66
Figura 27: Modelo de isoterma de Langmuir.....	66
Figura 28: Espectroscopia vibracional no infravermelho do compósito antes e após a adsorção	68
Figura 29: Difrátogramas de raios-X do compósito antes e após a adsorção	68
Figura 30: Modelos cinéticos. (a) pseudo primeira ordem; (b) pseudo segunda ordem.....	69
Figura 31: Ciclos de reutilização do adsorvente.....	71
Figura 32: Caracterização do material após sucessivos ciclos de adsorção e dessorção ..	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais métodos de isolamento de lignina	23
Tabela 2: Resumo de materiais atuais utilizados na remoção de bisfenol-A por adsorção	32
Tabela 3: Descrição dos reagentes utilizados no trabalho	35
Tabela 4: Matriz de planejamento experimental com níveis codificados para a extração de lignina	39
Tabela 5: Níveis reais e codificados das variáveis de entrada do planejamento experimental para extração de lignina	39
Tabela 6: Composição lignocelulósica do resíduo do sisal	45
Tabela 7: Planejamento experimental 2^3 com três pontos centrais, onde a resposta mensurada foi a pureza da lignina	46
Tabela 8: Modelo de regressão linear e teste F para a resposta pureza de lignina	48
Tabela 9: Valores calculados para o Tamanho do cristalito	51
Tabela 10: Valores calculados de área superficial	53
Tabela 11: Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de isotermas	67
Tabela 12: Parâmetros calculados para os modelos cinéticos	70

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Teor de Umidade	36
Equação 2 - Teor de cinzas	37
Equação 3 - Teor de extrativos	37
Equação 4: Teor de lignina	38
Equação 5: Quantidade de BPA adsorvido (q)	41
Equação 6: Eficiência na remoção de poluentes	41
Equação 7: Freundlich	42
Equação 8: Langmuir	42
Equação 9: Pseudo-primeira ordem	42
Equação 10: Pseudo-segunda ordem	42
Equação 11 - Equação de Scherrer	43

RESUMO

O resíduo da *Agave Sisalana* (sisal) é uma importante fonte de lignina e o seu reaproveitamento diminui o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado. A lignina é um copolímero aromático encontrado nas paredes das plantas que contém diversos grupos funcionais em sua estrutura, que contribuem para sua reatividade química e aplicações. A lignina bruta tem pouca eficiência na remoção de metais pesados e outros contaminantes orgânicos, devido à sua estrutura entrelaçada e tridimensional. Assim, a lignina pode ser modificada térmica e/ou quimicamente para melhorar sua capacidade de bioadsorção. Uma das estratégias que possibilita a sua aplicação na remoção de contaminantes emergentes é a preparação de compósitos com óxidos metálicos incluindo o TiO_2 . No presente trabalho, o resíduo de sisal foi utilizado como fonte de lignina, e após extraída, a lignina foi aplicada na preparação de compósitos com TiO_2 para remover bisfenol-A por meio de adsorção e degradação fotocatalítica. A caracterização lignocelulósica indicou que o resíduo do sisal apresenta elevado teor de lignina. Na condição ótima do planejamento experimental para extração de lignina, obteve-se lignina com 73% de pureza. As caracterizações espectroscópicas, texturais, morfológicas e potencial Zeta, comprovaram que os compósitos sintetizados apresentam elevadas áreas superficiais ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$), distribuição homogênea de partículas de TiO_2 e superfície estável de cargas. Os melhores resultados foram obtidos no processo de adsorção, que resultou em um compósito lignina/ TiO_2 com capacidade de adsorção máxima de $13,7 \text{ mg L}^{-1}$ capaz de remover até 97% de bisfenol-A. O adsorvente foi utilizado em seis ciclos, removendo mais de 70% no terceiro ciclo, o que indica boa estabilidade.

Palavras-chave: sisal, contaminante emergente, adsorção, reuso

ABSTRACT

Agave Sisalana (sisal) residue is an important source of lignin and its reuse reduces the environmental impact caused by inadequate disposal. Lignin is an aromatic copolymer found in the walls of plants that contains several functional groups in its structure, which contribute to its chemical reactivity and applications. Raw lignin has little efficiency in removing heavy metals and other organic contaminants, due to its interwoven and three-dimensional structure. Thus, lignin can be thermally and/or chemically modified to improve its biosorption capacity. One of the strategies that enables its application in the removal of emerging contaminants is the preparation of composites with metal oxides, including TiO₂. In the present work, sisal residue was used as a source of lignin, and after extraction, the lignin was applied in the preparation of TiO₂ composites to remove bisphenol-A through adsorption and photocatalytic degradation. Lignocellulosic characterization indicated that the sisal residue has a high lignin content. In the optimal condition of the experimental design for lignin extraction, lignin with 73% purity was obtained. The spectroscopic, textural, morphological and Zeta potential characterizations proved that the synthesized composites have high surface areas (>100 m²/g), homogeneous distribution of TiO₂ particles and stable surface loads. The best results were obtained in the adsorption process, which resulted in a lignin/TiO₂ composite with a maximum adsorption capacity of 13.7 mg L⁻¹ capable of removing up to 97% of bisphenol-A. The adsorbent was used in six cycles, removing more than 70% in the third cycle, which indicates good stability.

Keywords: sisal, emerging contaminant, adsorption, reuse

CAPÍTULO 1

**INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

1.2 INTRODUÇÃO

O bisfenol-A ou BPA (2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano) é um produto químico de alto volume de produção. É amplamente utilizado em produtos plásticos de policarbonato e em resinas epóxi. Devido ao seu amplo uso em muitos produtos de consumo e lixiviação de materiais plásticos, o BPA é onipresente no meio ambiente e foi detectado em alimentos, água potável e até mesmo em humanos. Tem um forte efeito estrogênico e, portanto, impõe grandes riscos à saúde humana. Dessa forma, vários métodos já foram empregados na remoção do BPA, dentre eles, destacam-se a fotodegradação e adsorção (WAN et al., 2020; GOLVEIA et al., 2021).

A remoção de contaminantes com materiais híbridos de metal/carbono é uma boa alternativa, especialmente para contaminantes como o bisfenol-A. A fotocatalise e adsorção são técnicas utilizadas para remover contaminantes. Dentre todos os fotocalisadores explorados, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais explorado. No entanto, o principal problema do TiO_2 é a grande lacuna de banda (band gap), isso o torna ativo apenas sob luz ultravioleta e, portanto, sem desempenho sob luz visível. Portanto, o desenvolvimento de fotocatalisadores com capacidade de absorver luz visível é altamente necessário (TRAN et al., 2017).

Outro motivo para a baixa atividade fotocatalítica do TiO_2 é o rápido tempo de recombinação de portadores de carga foto gerada, diminuindo assim a quantidade de espécies reativas de oxigênio formadas no meio reacional. Além disso, a alta energia superficial das partículas de catalisadores promove a aglomeração dessas partículas no meio diminuindo a área superficial, e consequentemente impedindo a adsorção de moléculas de contaminantes na superfície e impedindo o contato mais próximo ao catalisador, o que diminui o efeito de fotodegradação. Dessa forma, a combinação de materiais carbonáceos apresenta a oportunidade de aumentar a eficiência fotocatalítica por meio de três mecanismos, incluindo maior adsorção de poluentes, maior absorção de luz, fácil separação e transporte de carga (TRAN et al., 2017).

Dessa forma, a combinação de TiO_2 e lignina tem sido aplicada para melhorar o desempenho fotocatalítico em condições de luz visível (ZHANG et al., 2021a). No entanto, para que o compósito funcione de forma adequada na fotodegradação, é necessário submeter a lignina a um processo de quaternização, cujo objetivo é adicionar cargas positivas a estrutura para que se ligue a estrutura negativa do

TiO₂(WANG et al., 2017a). Porém, o processo de quaternização requer a utilização de membranas para sua purificação o que torna o processo caro e complexo.

Desse modo, a utilização do compósito lignina/TiO₂ com aplicação principal em remover poluentes orgânicos por meio de adsorção torna-se uma alternativa mais simples e eficaz. O TiO₂ foi incorporado a mistura de quitosana-lignina gerando um material com bom desempenho na adsorção do corante preto brilhante(MASILOMPANE et al., 2018). Um compósito lignina/TiO₂ foi preparado e utilizado para sorção de Pb(II)(KLAPISZEWSKI; SIWIŃSKA-STEFAŃSKA; KOŁODYŃSKA, 2017).

A lignina, um copolímero aromático contido na parede celular vegetal torna-se uma excelente alternativa como fonte de material carbonáceo na produção de compósitos. A sua estrutura contém vários grupos funcionais incluindo grupos hidroxílicos alifáticos, hidroxílicos fenólicos e metoxílicos que poderão ser benéficos nas interações eletrostáticas com a estrutura do TiO₂. Além disso, apresenta grandes áreas de superfície e elevada aromaticidade que vão contribuir para uma melhor adsorção de contaminantes e promover significativas mudanças nas propriedades ópticas. Ela pode ser isolada de diversas fontes de resíduos agroflorestais, incluindo o resíduo do sisal, e agregar valor a esse resíduo.

Até o momento do presente trabalho, não há relatos na literatura de estudos para a preparação de compósitos de TiO₂/lignina isolada do bagaço da *Agave sisalana*, bem como, não há também trabalhos que empregam esse compósito na remoção do contaminante emergente bisfenol-A. Consequentemente, a utilização do resíduo do sisal na produção desses compósitos, agrega valor econômico a esse resíduo, diminui o impacto ambiental causado pelo descarte do mesmo no meio ambiente, e torna a lignina uma alternativa renovável e sustentável na preparação de compósitos.

1.2 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi utilizar a lignina, extraída do resíduo do sisal, na preparação de um compósito TiO_2 /Lignina e aplicá-lo na remoção do bisfenol-A.

1.3 Objetivos específicos

- ✓ Determinar a composição lignocelulósica do resíduo de sisal;
- ✓ Avaliar as melhores condições de extração da lignina;
- ✓ Sintetizar compósitos TiO_2 /lignina e caracterizá-los por técnicas espectroscópicas, texturais e morfológicas;
- ✓ Avaliar a atividade fotocatalítica dos sólidos sintetizados por meio de irradiação UVC e visível;
- ✓ Avaliar a eficiência dos sólidos sintetizados na remoção de bisfenol-A por adsorção.

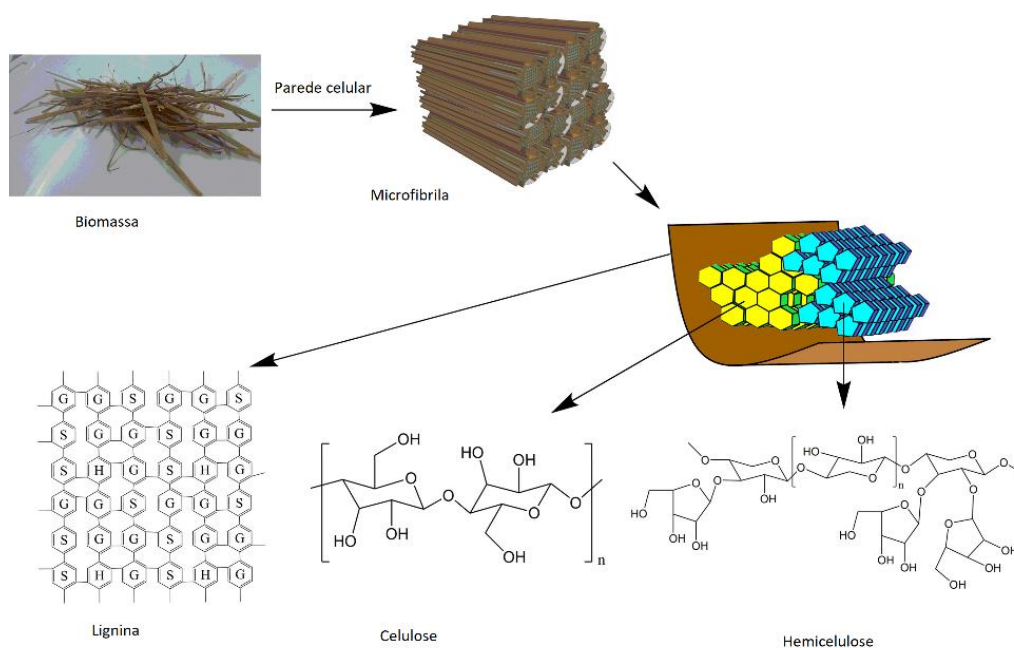
1.4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.4.1 Lignina

A lignina é um dos três principais componentes da biomassa lignocelulósicas, sendo as duas outras celulose e hemicelulose. A celulose é formada por unidades de glicose unidas por ligações $\beta(1-4)$. Já a hemicelulose é um composto formado por uma mistura de pentoses, hexoses e/ou ácidos urônicos. Na estrutura da parede celular a lignina atua como um agente de ligação, preenchendo o espaço entre a celulose e a hemicelulose para combiná-los de forma firme (Figura 1). Além disso, a presença de lignina promove a defesa patogênica e transporte de água na planta (ZHU; LI; CHEN, 2019). A celulose, hemicelulose e lignina, formam um complexo emaranhado e valioso de polímeros lignocelulósicos na parede celular vegetal. Diferentes fontes de biomassa lignocelulósica contém distintas proporções desses polímeros. Por exemplo, no caule de madeira dura, as proporções são de 40-55% de celulose, 24-40% de hemicelulose e 18-25% de lignina, enquanto, no caule de madeira mole há 45-50% de celulose, 25-35% de hemicelulose e 25-35% de lignina (HOWARD et al., 2003).

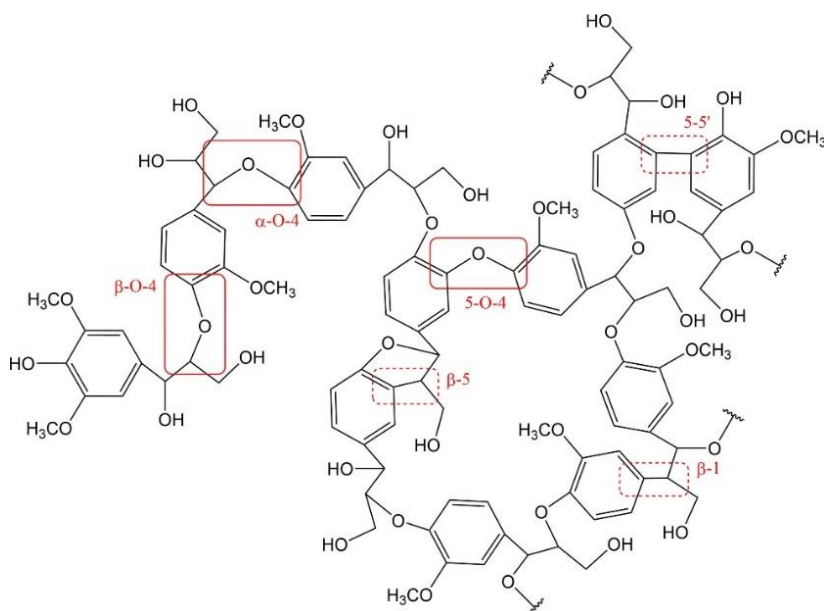
A lignina é constituída por três unidades de monômeros, que são o álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 2). As proporções desses monômeros na estrutura varia conforme o tipo de fonte de biomassa. As ligações predominantes entre esses monômeros são ligações carbono-carbono, conhecidas como ligações condensadas e ligações éter. Nas quais, a ligação predominante é a éter representando cerca de 56% das ligações. As ligações também variam conforme as espécies lignocelulósicas. A lignina contém vários grupos funcionais em sua estrutura que inclui grupos hidroxílicos alifáticos, hidroxílicos fenólicos e metoxílicos. Tais grupos afetam a reatividade da lignina e suas propriedades químicas, em especial, os grupos hidroxílicos e a estrutura aromática são os grupos mais críticos na determinação das características desse polímero. Além disso, a proporções desses grupos também variam conforme a fonte (CHIO; SAIN; QIN, 2019).

Figura 1: Os três principais componentes da parede vegetal celular



Fonte: (CHIO; SAIN; QIN, 2019)

Figura 2: Molécula de lignina e suas ligações típicas



Fonte: (CHIO; SAIN; QIN, 2019)

Os três principais constituintes da biomassa lignocelulósica podem ser isolados e transformados em biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado em um esquema de biorrefinaria, que consiste em utilizar biomassas lignocelulósicas não-

comestíveis (por exemplo palha de cana-de-açúcar, palha de milho, etc) em alternativa ao uso de fontes fósseis. Logo, a biomassa está sujeita a ser utilizada como um potente biorecurso sustentável, uma vez que é transformada economicamente em produtos de valor agregado (HALDAR; PURKAIT, 2020).

O rompimento da biomassa lignocelulósica pode gerar intermediários como ácidos orgânicos (por exemplo, ácido acético e láctico), enzimas microbianas (por exemplo, celulase, amilase e pectinase) e produtos químicos essenciais para polímeros de base e compostos bioativos (por exemplo, fenilpropanóides e compostos fenólicos). Essas substâncias podem ser obtidas por meio de vários bioprocessos, como hidrólise e fermentação. No entanto, do mesmo modo que a produção de biocombustíveis, esses bioprocessos são confrontados pela estrutura recalcitrante da biomassa que prejudica a eficiência do processo e limita sua viabilidade econômica. Dessa forma, o desenvolvimento de técnicas de pré-tratamento adequadas, eficientes e econômicas é a primeira etapa fundamental para facilitar o mercado valioso de produtos de base biológica (VU et al., 2020).

A lignina pode ser separada por métodos físicos, químicos e biológicos. Os métodos consistem em quebrar a ligação entre a lignina e a celulose/hemicelulose solubilizando-a em fragmentos menores. Os métodos físicos de por explosão a vapor ou moagem mecânica sob alta temperatura e pressão, extraem lignina de alta pureza, mas é difícil conduzir esses métodos em escala industrial. O método biológico consiste em romper a conexão química entre a lignina e o carboidrato por enzimas em condições moderadas, a pureza é alta mas sua industrialização envolve longo tempo de processamento e baixa eficiência de separação. Já o método químico é amplamente utilizado devido à sua alta eficiência de separação e condições de reação moderadas (CAO et al., 2018).

A eficácia no isolamento da lignina da matriz lignocelulósica é necessária para a obtenção de um composto de elevada pureza e uma estrutura menos condensada, características ideais para sua valorização. Certas estruturas da lignina estão ligadas covalentemente a hemicelulose, conhecidas como complexo lignina-carboidrato (LCC), o que dificulta a sua extração (QIN et al., 2018a). Dessa forma, é necessário a clivagem das ligações LCC para separar a lignina dos carboidratos e a despolimerização parcial da lignina para torná-la acessível a extração. A despolimerização degrada a lignina da biomassa em frações menores facilitando

assim a sua solubilização. Geralmente, devido a reatividade da lignina e suas frações, ocorrem reações de repolimerização (condensação) durante o processo de extração, resultando em diferentes intermediários de lignina com diferentes características. A Tabela 1 resume os principais métodos de extração de lignina (WANG et al., 2019).

Os pré-tratamentos químicos a base de soluções de ácidos e bases fortes são um dos mais utilizados quando se refere o isolamento da lignina, devido a oferecerem condições mais brandas de reação e boas taxas de recuperação de lignina. Os pré-tratamentos com soluções de ácidos fortes hidrolisam preferencialmente a hemicelulose e parcialmente a celulose. Dessa forma, os ácidos rendem uma quantidade razoável de açúcares redutores no hidrolisado e produzem resíduos relativamente fragmentados após a etapa de pré-tratamento. A hemicelulose consiste principalmente em xilana e se decompõe em xilose e arabinose quando os ácidos fortes atacam a xilana com íons H^+ . Além disso, os íons H^+ clivam as ligações de hidrogênio dentro da celulose e aceleram sua hidrólise parcial durante a etapa de pré-tratamento para produzir glicose no hidrolisado de pré-tratamento. Logo, a remoção eficiente da hemicelulose durante esta etapa favorece um processo de hidrólise subsequente, que pode ser uma hidrólise com solução de base forte (TAN et al., 2019).

Assim, a biomassa lignocelulósicas submetida a um pré-tratamento ácido tem boa parte da hemicelulose removida no licor do tratamento. A parte sólida resultante é rica em lignina e celulose. As ligações ésteres e éteres existentes entre a lignina e a celulose são bastantes sensíveis ao tratamento alcalino, dessa forma, ocorre uma clivagem das ligações entre a lignina e a celulose. Logo, a maior parte da lignina será dissolvida no licor resultante como também uma parte pequena de carboidratos. A lignina então pode ser isolada desse licor através da diminuição do pH até 2. Nessas condições os carboidratos resultantes serão convertidos em açúcares solúveis e as estruturas da lignina sofrerão reações de repolimerização, resultando em estruturas altamente condensadas, a chamada lignina de Klason (QIN et al., 2018b; WANG et al., 2019).

Tabela 1: Principais métodos de isolamento de lignina

Fonte da lignina	Técnica de extração	Condições	Características	Referências
Lignina da indústria de celulose e papel	Polpação Kraft	H ₂ O, NaOH, Na ₂ S, 150-180 °C.	Oligômeros com estruturas altamente condensadas e grupos –HS, baixa pureza.	(CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004)
Biomassas lignocelulósicas em geral	Polpação Sulfito	Sulfitos (Na ₂ SO ₃ , NaHSO ₃ , MgSO ₃ , etc.), 140-170°C	Estruturas altamente condensadas e grupos –SO ₃ , baixa pureza.	(HANHIKOSKI; NIEMELÄ; VUORINEN, 2019)
Biomassas lignocelulósicas em geral	Polpação Soda	H ₂ O, NaOH, 160-170°C.	Livre de enxofre, oligômeros, baixa pureza.	(KIM; UM, 2018)
Lignina do processo de biorrefinaria	Polpação organosolv	H ₂ O, álcool ou misturas de álcool/água, ácido fórmico, ácido acético, 100-200°C.	Livre de enxofre e lignina de boa pureza.	(ZHANG et al., 2021b)
Biomassas lignocelulósicas em geral	Tratamentos sequenciais ácido/soda	H ₂ SO ₄ , NaOH, 40-120°C	Alto rendimento de lignina, estruturas menos condensadas, baixo custo	(CORAL MEDINA et al., 2015)

1.4.2 Agave Sisalana (sisal) como fonte de lignina

Como já mencionado, resíduos agrícolas são importantes fontes de biomassas lignocelulósicas. Por sua vez, os resíduos sólidos da Agave Sisalana (Figura 3) podem

ser potenciais fontes de lignina. Essa planta, popularmente conhecida como sisal é uma herbácea pertencente a família Agavaceae. É originária do México e se adapta bem ao clima semi-árido. No Brasil, essa espécie é muito difundida no bioma Caatinga e é cultivada principalmente para a obtenção de fibras na produção de cordas e artesanato. Somente 5% do peso da planta é usado para produzir fibras, e o subproduto descartado pode se tornar um problema ambiental (BARRETO et al., 2017).

Figura 3: Plantação de sisal



Fonte: Própria

O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de fibra de sisal do mundo. Tal produção ocorre no semi-árido brasileiro que tem aproximadamente um milhão de habitantes que dependem dessa cultura. Cada folha do sisal contém aproximadamente 1000 fibras de comprimentos de 50 a 100 cm, mas isso representa apenas 5% da massa fresca das folhas de sisal. Em geral, o restante do material (cerca de 95%) é composto por água, tecido parenquimatoso, celulose, hemicelulose, lignina, fibras de diversos tamanhos, componentes do metabolismo primário e secundário e compostos inorgânicos (BRANCO et al., 2010).

Dessa maneira, a utilização do resíduo (bagaço) do sisal como fonte de lignina na preparação de materiais compósitos, reduz os problemas ambientais causados pela descarga desse componente no meio ambiente, agrega valor a esse resíduo e torna-o uma fonte de carbono barata e abundante na produção de materiais compósitos.

1.4.3 Compósitos de lignina/TiO₂ aplicados na remoção de contaminantes

O TiO₂ é um semicondutor do tipo n amplamente utilizado na degradação de contaminantes emergentes por meio de degradação fotocatalítica, pois apresenta vantagens em termos de atividade fotocatalítica, fotoestabilidade, toxicidade, custo e biocompatibilidade. No entanto, sua aplicação é limitada por sua natureza intrínseca: (1) Seu amplo *band gap* determina baixa utilização sob luz solar; (2) nas nanopartículas de TiO₂, a maioria dos pares elétron-buraco são gerados em um espaço estreito, e esses pares recombinam imediatamente após a geração, resultando em baixo rendimento quântico; (3) A oxidação na superfície do TiO₂ é totalmente responsável pela degradação de orgânicos pelo material fotocatalítico à base de TiO₂, e o aumento da área de superfície específica está diretamente ligado à eficiência fotocatalítica (SONG et al., 2023).

É necessário diminuir a energia para expelir um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), resultando em pares elétron-buraco que formam radicais que degradam a molécula do contaminante. Além disso, é necessário limitar a recombinação elétron-buraco (SILVA et al., 2020). E a solução mais comum é modificar o TiO₂ com outros metais e não metais, como materiais carbonáceos, incluindo a lignina (ALLUQMANI et al., 2021).

Nesse sentido, a lignina de resíduos de biomassa lignocelulósica tem sido aplicada na preparação de compósitos fotocatalíticos para remoção de contaminantes. DONAR (2020) utilizou a lignina como material de suporte para o TiO₂, a natureza aromática da lignina e seus grupos de superfícies negativos adicionaram tempos de vida mais longos para as espécies oxidantes como os radicais de superóxido, além de que a interação entre a lignina e o catalisador melhorou a eficiência de fotocatalise sob luz visível. Entretanto, a aplicação de lignina em fotocatalise é um processo caro e complexo, pois para que o material composto funcione adequadamente é necessário adicionar cargas positivas à estrutura da lignina para que ela se ligue a estrutura negativa do TiO₂. Esse processo é chamado de quaternização e requer o uso de membranas para purificação (WANG et al., 2017a).

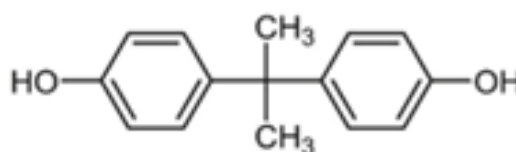
Uma alternativa mais viável na utilização de compósitos Lignina/TiO₂ para remover contaminantes, é a utilização deste material exclusivamente como

adsorvente. MASILOMPANE (2018) preparou um compósito lignina-quitosana-TiO₂ como um material adsorvente na remoção do contaminante preto brilhante. Já KLAPISZEWSKI (2017) sintetizou um material composto de Lignina/TiO₂ na sorção do Pb (II). No entanto, a preparação de compósitos de Lignina/TiO₂ com o objetivo principal de remover contaminantes tão-somente por meio de adsorção ainda é pouco explorada. Bem como, compósitos Lignina/TiO₂ com foco na remoção do contaminante bisfenol-A ainda são pouco relatados na literatura.

1.4.4 Bisfenol-A

O bisfenol-A (BPA) é um composto orgânico sintético pertencente a derivados de difenilmetano e bisfenóis, usado como aditivo na produção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi (Figura 4). Desde de 1940, o BPA têm sido largamente empregado na produção industrial de embalagens plásticas, DVDs, revestimentos de latas e papéis térmicos. Cerca de 8 milhões de toneladas de BPA são produzidas, tornando-o um dos maiores volumes de produtos químicos produzidos em todo mundo. O BPA é classificado como um composto de desregulação endócrina por causa das suas características estrôgenicas (OHORE; SONGHE, 2019).

Figura 4: Estrutura química do bisfenol-A



Fonte: Própria

A avaliação da exposição humana ao BPA mostrou que humanos estão direta ou indiretamente expostos a várias concentrações de BPA (0,27-10,6 ng/ml), com ingestão globalmente estimada de 30,76 ng/kg de peso corporal por dia. Foi mostrado que a principal rota de exposição ao BPA em humanos é via ingestão, representando cerca de 90% das contaminações por BPA. Diversos relatos foram publicados a partir de estudos em humanos que descrevem os efeitos da exposição ao BPA. No geral, o bifenol-A atua em nível hormonal distorcendo o equilíbrio de hormônios e induzindo efeitos estrôgenicos por meio da ligação com receptores relacionados ao estrogênio, resultando em anormalidades como o início precoce do desenvolvimento de

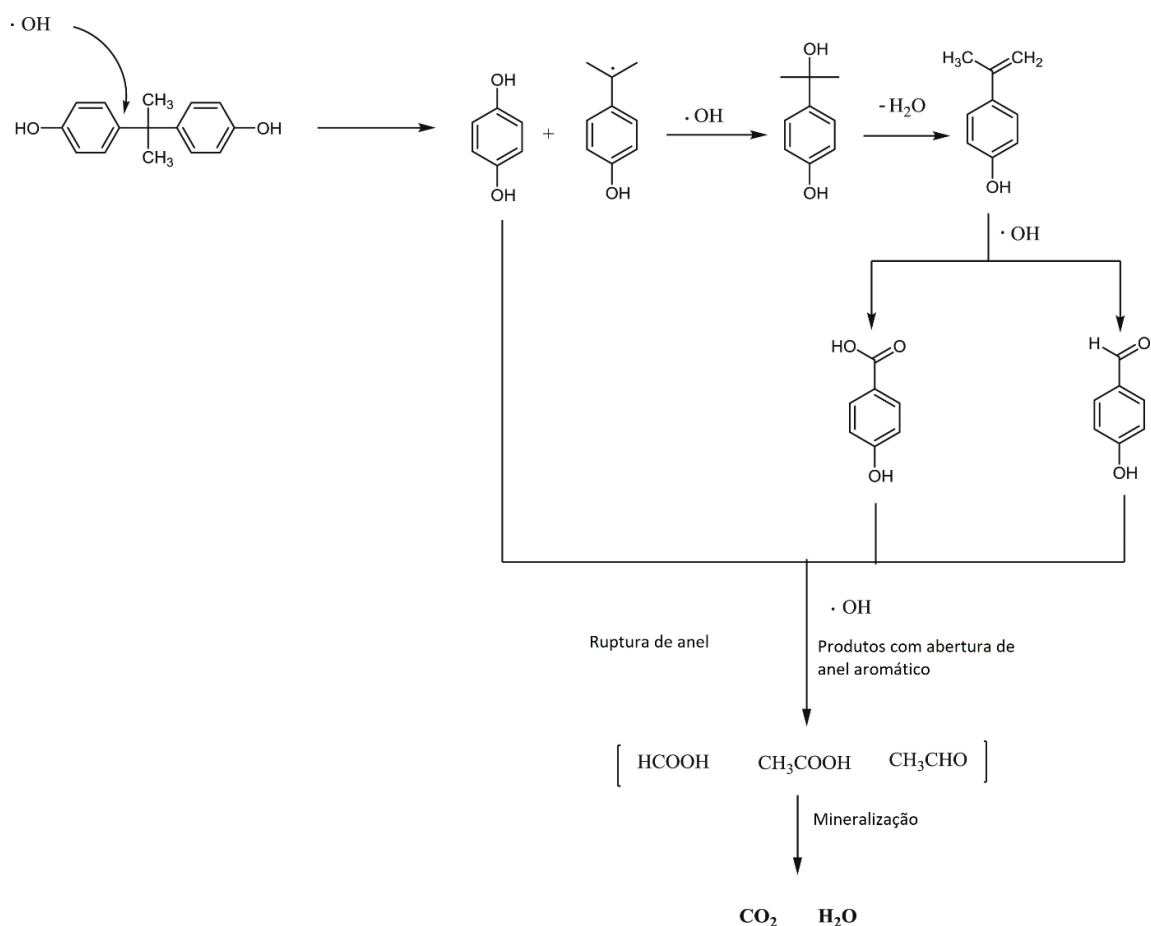
características sexuais e obesidade. Já foi relatado também efeitos do BPA na regulação da glicose; estudos indicaram que a exposição a altos níveis de BPA causou estresse oxidativo, resultando em complicações na regulação de glicose. Houve também relatos de que a exposição ao BPA pode causar efeitos graves ao sistema cardiovascular (OHORE; SONGHE, 2019).

1.4.4.1 Remoção de bisfenol-A por meio de degradação fotocatalítica

Ponderando as desvantagens potenciais dos métodos de tratamentos convencionais para a remoção do bisfenol-A, a fotocatalise tem sido amplamente explorada no quesito de degradação do BPA. Nesse sentido, um grande número de pesquisas nos últimos anos foi efetuado para desenvolver diversos fotocalisadores que se mostram eficazes na degradação do bisfenol-A. Os mesmos podem ser classificados com base no tipo de seus centros metálicos, como a titânia (REDDY et al., 2018).

Foi verificado que a fotodegradação do bisfenol-A é predominantemente alcançada através da oxidação direta pelos orifícios da banda de valência, bem como devido à oxidação do $\cdot\text{OH}$. Essas rotas são dependentes principalmente do fotocatalisador que está envolvido no processo. Os radicais $\cdot\text{OH}$ são os principais oxidantes que degradam o BPA. Supõe-se que a degradação é iniciada através do ataque do radical $\cdot\text{OH}$ nas posições C4 ou C4' ricas em elétrons no grupo fenil do BPA, pelo qual radicais 4-isopropil fenil e hidroquinona são gerados como intermediários. Após hidroxilação adicional por radicais $\cdot\text{OH}$, os radicais 4-isopropil fenil serão convertidos em 4-(2-hidroxipropa-2-il) fenol. Após a desidratação, isso produzirá p-isopropenilfenol. O ataque posterior por radicais $\cdot\text{OH}$ produzirá ácido 4-hidroxibenzaldeído. Todos os intermediários aromáticos simples são considerados oxidados por meio de reações de ruptura do anel em ácidos orgânicos (como ácido fórmico, ácido acético e benzaldeído), que é seguido pela formação de H_2O e a evolução de gás CO_2 (DING; ZHOU; TANG, 2016). A rota de degradação é apresentada na Figura 5.

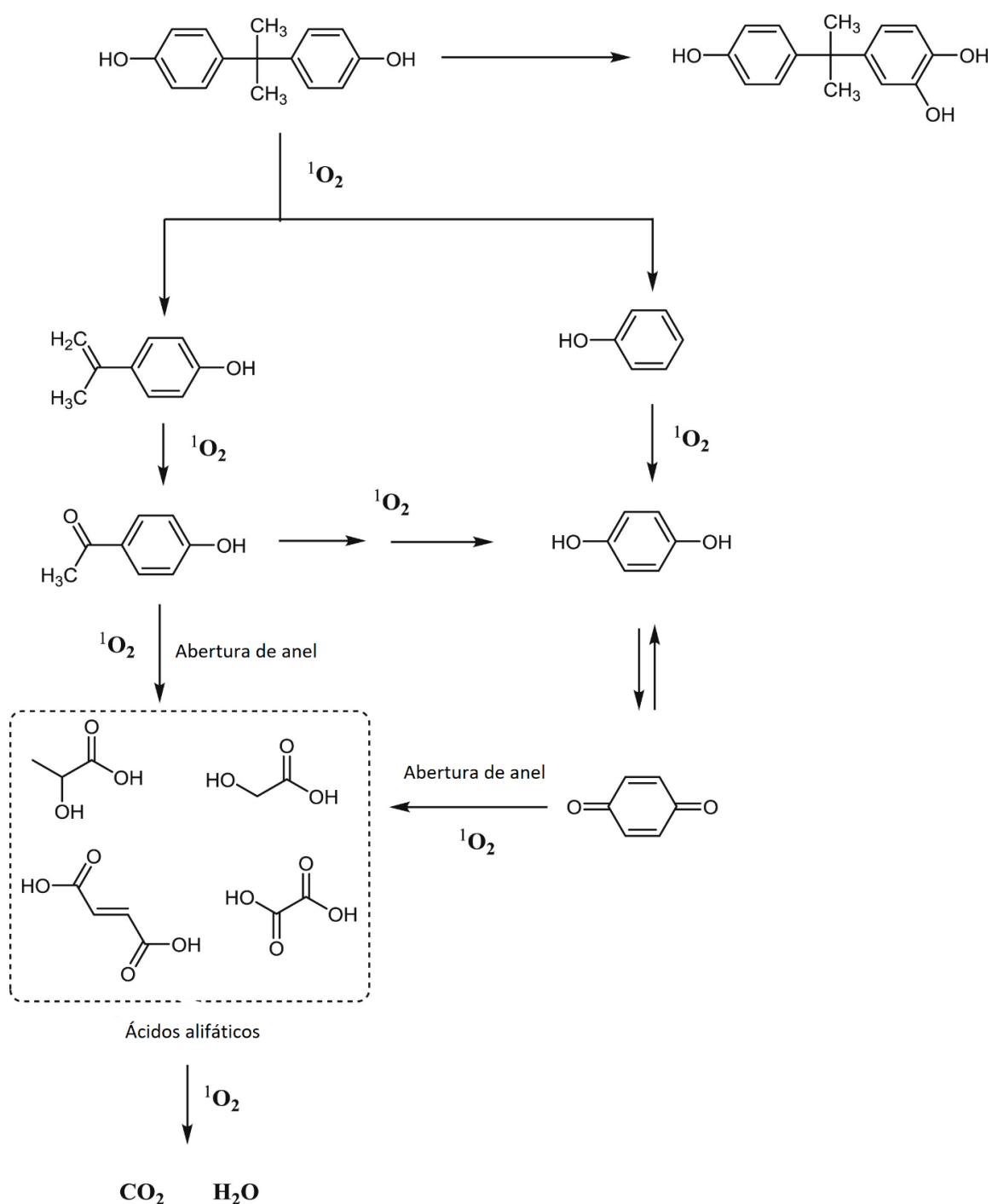
Figura 5: Mecanismo de degradação fotocatalítica mediada pelo radical $\cdot\text{OH}$



Fonte: Adaptado de (REDDY et al., 2018)

Também há alguns estudos que mencionam o efeito sinérgico dos buracos e $^1\text{O}_2$ na mineralização do BPA. A via de degradação para o sistema dominante é apresentada na Figura 6. Nesse sistema oxidativo, produtos aromáticos (por exemplo, fenol, 4-hidroxiacetofenona, 4-isopropenilfenol, p-benzoquinona e ácidos alifáticos) foram observados (DING; ZHOU; TANG, 2016).

Figura 6: Mecanismo de degradação fotocatalítica mediada pelo radical $^1\text{O}_2$



Fonte: Adaptado de (REDDY et al., 2018)

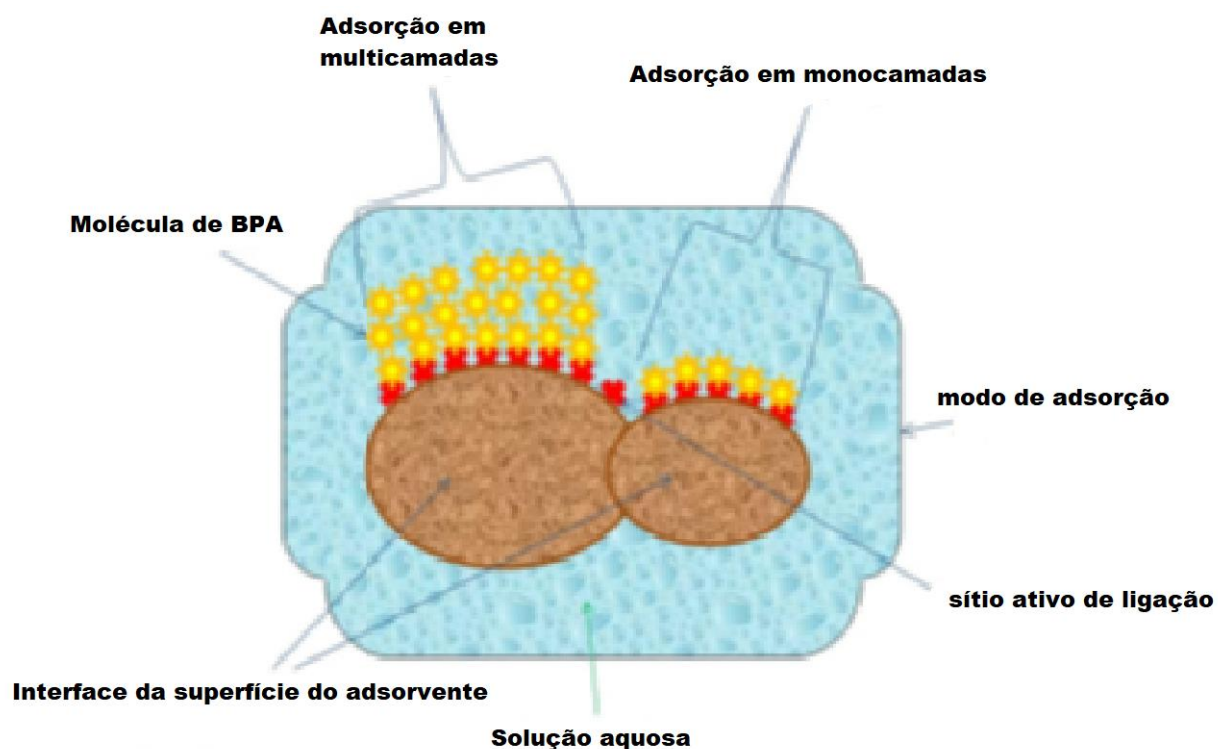
1.4.4.2 Remoção de bisfenol-A por adsorção

O processo de adsorção envolve o movimento de massa do adsorbato da fase líquida ou gasosa para a superfície ou interface do adsorvente. Esse método é amplamente aplicado para eliminar contaminantes inorgânicos, orgânicos e

biológicos. Vários adsorventes com diferentes propriedades físico-químicas podem ser aplicados para descontaminar diferentes tipos de poluentes. Em geral, a taxa de adsorção pode ser afetada por muitas variáveis, incluindo temperatura, parâmetros experimentais (ou seja, tempo de contato, pH da solução), a natureza do adsorbato e do adsorvente e a coexistência de outros poluentes. Os mecanismos que dominam a adsorção de contaminantes no adsorvente podem ser compreendidos considerando-se a isoterma de adsorção, os estudos cinéticos e termodinâmicos(MPATANI et al., 2020).

Diferentes modelos de isotermas de adsorção, incluindo Langmuir e Freundlich, são utilizados para fornecer informações sobre a interação de adsorção, se a adsorção de BPA pode ser limitada a uma monocamada ou a uma multicamada heterogênea. No sistema de adsorção de Langmuir, a interação de adsorção está ocorrendo em locais de ligação específicos, onde as moléculas de BPA adsorvidas formam uma única camada. Isso implica dizer cada local de adsorção tem a mesma energia de adsorção e não há associações entre moléculas de BPA adsorvidas. No entanto, no sistema de adsorção de Freundlich, ocorre a adsorção heterogenia de multicamadas, em que as moléculas de BPA são adsorvidas nos locais de ligação do adsorvente e também por meio de interações entre as moléculas de BPA vizinhas(MPATANI et al., 2021). Ambos os tipos de interações são exibidos na Figura 7.

Figura 7: Modelo de adsorção de bisfenol-A na superfície do adsorvente



Fonte: Adaptado de (MPATANI et al., 2021)

Diversos tipos de materiais já foram aplicados na remoção de bisfenol-A, incluindo carbono ativado, resíduos agroindustriais, quitosana, óxido de grafeno, entre outros (RANI et al., 2024). Dentre esses, os resíduos agroindustriais destacam-se como uma excelente matéria prima para produção de adsorventes, pois esses materiais tem a capacidade de regular a área de superfície, o número de poros, a forma, os grupos funcionais, elevada capacidade de adsorção, resistência térmica e atividade antibacterianas. Esses resíduos são eficazes, do ponto de vista econômico, uma alternativa aos adsorventes atuais (TOKULA et al., 2023). A Tabela 2 resume os materiais utilizados na adsorção de bisfenol-A atualmente.

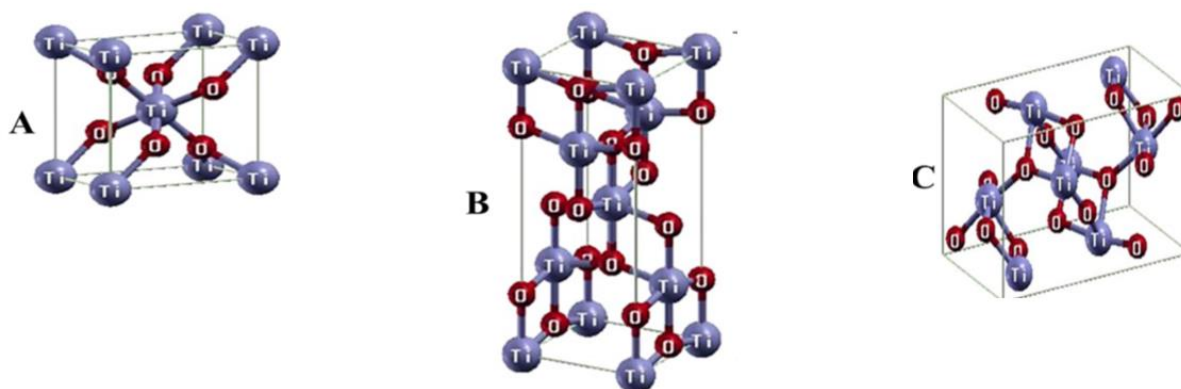
Tabela 2: Materiais atuais utilizados na remoção de bisfenol-A por adsorção

Tipo de adsorvente	Capacidade de adsorção (mg/g)	Area superficial (m²/g)	Remoção de bisfenol-A (%)	Referência	
Bentonita modificada	14,75	-	-	(XIE et al., 2023)	
Carvão ativado magnético com precursor à base de casca de camarão	207,7	730	83	(ZAFAR et al., 2022)	
Materiais híbridos orgânicos e inorgânicos à base de TiO ₂	252,1– 455,0	22,4	90	(SUZUKI et al., 2022)	
Resíduo agroindustrial de espiga de milho	51,25	-	90	(GOLVEIA et al., 2021)	

1.4.5 Estrutura do TiO₂ e métodos de síntese de compósitos carbono/TiO₂

Os cristais de TiO₂ possuem estruturas primárias (Figura 8): anatase (estável em baixas temperaturas, estrutura cristalina tetraédrica), brookita (encontrada em minerais com estrutura cristalina ortorrômbica) e rutilo (estável em temperatura mais alta, cuja estrutura cristalina é tetraédrica). Em temperaturas < 600°C, a nanopartícula de TiO₂ tende a nucleação para a fase anatase, pois a energia livre de Gibbs da superfície é menor para a fase anatase do que a rutilo (SUHAN et al., 2023).

Figura 8: Estruturas primárias do TiO_2 : (A) anatase, (B) Brookita, (C) rutilo



Fonte: Adaptado de (SINGH JASSAL et al., 2022)

Nanopartículas de TiO_2 podem ser sintetizadas por numerosas técnicas, incluindo: sol-gel, hidrotermal, solvotermal, pirolise, deposição de vapor, precipitação química, micelas e oxidação direta (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2019). O método sol-gel é uma abordagem simples e efetiva. A palavra sol significa solução coloidal formada em um líquido contínuo, enquanto a palavra gel significa uma molécula sólida dispersa em um líquido.

Há muitos precursores de titânio, incluindo TiCl_2 , $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})$. As vantagens de se utilizar o método sol-gel são alto grau de pureza das nanopartículas obtidas, um método versátil e fácil, e que promove a obtenção de uma estrutura fina de nanopartículas por meio de modulação do produto (SINGH JASSAL et al., 2022).

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

O resíduo do sisal (Figura 9) foi coletado na fazenda Lagoa Cercada, situada no município de Nova Floresta – PB. Os reagentes utilizados no trabalho estão descritos na Tabela 3.

Figura 9: Resíduo do sisal



Fonte: Própria

Tabela 3: Descrição dos reagentes utilizados no trabalho

Reagentes	Fórmula química	Fabricante	Pureza
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Vetec	99%
Hidróxido de sódio	$NaOH$	Vetec	99%
Etanol	CH_3CH_2OH	Vetec	99%
Ciclohexano	C_6H_{12}	Vetec	99,5%
Clorito de sódio	$NaClO_2$	Sigma Aldrich	99%
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	Vetec	99,7%
Butóxido de titânio (IV)	$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	Sigma Aldrich	99,9%
Bisfenol A	$(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$	Sigma Adrich	99%

2.2 Tratamento físico do bagaço do sisal

O bagaço do sisal *in natura* foi seco em estufa de circulação e renovação de ar, em cerca de 60°C para diminuição do excesso de umidade e facilitar o processo de moagem. Em seguida, o bagaço foi moído em um moinho de facas e tamizado com uma peneira Tyler, com malha de 60 mesh.

2.3 Composição lignocelulósica do bagaço de sisal

Após o processamento físico, o bagaço de sisal foi submetido a análises para a determinação da composição lignocelulósica, conforme a metodologia dos manuais TAPPI (TAPPI, [s.d.]). Os percentuais de holocelulose, alfa-celulose, lignina de Klason e cinzas seguiram as normas adaptadas de TAPPI T19 M-54, TAPPI 203 cm-99, TAPPI 222 e TAPPI 413 om-11, respectivamente. O teor de hemicelulose foi obtido subtraindo a porcentagem de alfa-celulose do teor de holocelulose. Cada experimento foi realizado em triplicata.

2.3.1 Umidade

Para determinação do teor de umidade no material, o cadinho foi previamente lavado e seco na estufa. Em seguida, esse recipiente foi mantido em um dessecador com sílica em gel por 30 min para o resfriamento até a temperatura ambiente, e depois foi pesado. Depois, uma amostra do material vegetal foi pesada no recipiente e anotada sua massa; e o conjunto foi levado à estufa a 105 ± 2 °C por um período de 22 horas até que atingisse massa constante. A pesagem durante esse período era realizada a cada hora, onde o conjunto era retirado da estufa e resfriado até a temperatura ambiente dentro do dessecador, medindo sua massa e depois levado novamente a estufa.

Equação 1 - Teor de Umidade

$$TU\% = \frac{(MRAU - MRAS) \times 100\%}{MAU}$$

O teor de umidade do material foi calculado a partir da Equação 1. Em que: (MRAU) é a massa do conjunto recipiente/amostra úmida, (MRAS) é a massa do

conjunto recipiente/amostra seca, (MAU) é a massa da amostra úmida e TU% é a determinação do teor de umidade.

2.3.2 Cinzas

Para determinação do percentual de cinzas, um cadinho de porcelana foi lavado e seco a 550°C durante 1 hora e resfriado no dessecador durante 30 minutos. Logo em seguida, o recipiente foi pesado e acrescentado o material. O conjunto recipiente/material foi submetido a uma carbonização inicial em uma manta aquecedora. Em seguida, o material pré-carbonizado foi levado a mufla, em uma razão de aquecimento de 10°C/min até que atingisse 800°C e assim foi mantido por um período de 24 horas. Logo após, o conjunto foi pesado para determinação do teor de cinzas.

Equação 2 - Teor de cinzas

$$TC\% = \frac{MRAC - MR}{MA} \times 100\%$$

O teor de cinzas (TC%) é calculado com a massa do conjunto recipiente/amostra calcinada (MRAC), a massa do recipiente (MR) e a massa da amostra (MA), conforme a Equação 2.

2.3.3 Extrativos

A determinação do teor de extrativos foi realizada em um aparelho de Soxhlet com uma solução extratora composta de ciclohexano/etanol na proporção 1:1. Dessa forma, uma amostra de material foi adicionada em um cartucho de papel filtro seco e com massa determinada, e inserida no sistema extrator para remoção total dos extrativos. A extração foi mantida até que atingisse um número de 24 refluxos. Em seguida, o solvente foi recuperado, o cartucho seco em estufa por 18 horas e pesado.

Equação 3 - Teor de extrativos

$$TE\% = \frac{(MRE - MRRS)}{MA} \times 100$$

O teor de extrativos (TE%) foi calculado conforme a Equação 3, onde (MRE) é a massa do papel de filtro, (MRRS) é a massa do papel de filtro com a amostra sem extrativo e (MA) é a massa da amostra inicial.

2.3.4 Lignina

O teor de lignina foi determinado conforme o método de Klasson, que consiste em solubilizar todos os carboidratos em uma solução de ácido diluído, restando apenas lignina. Mediante isso, em uma amostra do material, adicionou-se 17 mL de uma solução de ácido sulfúrico de concentração 72%, macerou-se vigorosamente por quinze minutos e deixou-se digerindo durante 24 horas. Após esse período, adicionou-se 306 mL de água destilada e transferiu-se o conteúdo para uma balão de fundo chato, inserindo-o em um sistema de soxhet por 4 horas. Em seguida, esperou-se esfriar, filtrou-se, lavou-se os resíduos até pH neutro e secou-se os resíduos durante 5 horas em estufa a 105 °C.

Equação 4: Teor de lignina

$$TL\% = \frac{(MFL - MF)}{MA} \times 100$$

O teor de lignina (TL%) foi determinado (Equação 4) com a massa do papel filtro (MF), a massa do papel com a lignina (MFL) e a massa da amostra inicial (MA).

2.4 Extração de Lignina

O pré-tratamento ácido foi realizado conforme condições prévias de concentração, temperatura e tempo de reação, já determinadas por Xavier et al., (2018) para o tratamento ácido da fibra de sisal. Inicialmente foi adicionado 40 g do material e 400 mL de uma solução de ácido sulfúrico 2,5% em um reator de aço inoxidável. A reação foi mantida em 120°C durante 60 minutos. Em seguida o material foi filtrado e reservado para a etapa de extração de lignina.

A lignina foi extraída do resíduo sólido do tratamento anterior e as reações foram realizadas no mesmo reator, foram adicionados 40 g do material e uma solução

de hidróxido de sódio. Para avaliar as melhores condições de extração de lignina foi realizado um planejamento de delineamento composto central 2^3 com três pontos centrais (Tabelas 4 e 5) e analisar os efeitos da concentração da solução de hidróxido de sódio, tempo de hidrólise e temperatura, cuja resposta foi o percentual de pureza de lignina obtida pelo método de Klason (MAZIERO et al., 2012).

Tabela 4: Matriz de planejamento experimental com níveis codificados para a extração de lignina

Ensaio	Concentração (%)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Tabela 5: Níveis reais e codificados das variáveis de entrada do planejamento experimental para extração de lignina

Variáveis	-1	0	+1
Concentração	1,5%	2%	2,5%

Tempo	10 min	30 min	50 min
Temperatura	80°C	100°C	120°C

2.5 Preparação dos compósitos

Foram adicionados 8,0 mL de butóxido de titânio (IV) e 21 mL de etanol em um béquer e misturados por uma hora, em seguida, a solução foi adicionada a mistura de 40,0 mL de água deionizada e lignina e agitada vigorosamente por quatro horas a 80 °C. Em seguida, o sólido foi filtrado a vácuo, lavado abundantemente com água deionizada e seco em uma estufa a 60°C por doze horas. Por fim, o sólido foi desagregado e calcinado a 500 °C por 2 h em atmosfera de N₂. O TiO₂-puro como amostra de controle foi sintetizado empregando as mesmas etapas, mas sem a adição da lignina (DJELLABI et al., 2019)(MARTINS et al., 2017).

2.6 Testes fotocatalíticos

Os testes foram desenvolvidos em uma câmara de radiação confeccionada em madeira com dimensões 50 x 50 x 50 cm³, revestido de papel alumínio, compostos de ventiladores para a circulação de ar e lâmpada de radiação visível de potência de 300W – CELITA, modelo PS300-12 e Lâmpada UVC. Aos ensaios, foi adicionado cerca de 0,020 mg de catalisador a 120 mL de solução de bisfenol- A (10 mg/L), a suspensão foi adicionada a um reator de quartzo e foi mantida sob agitação durante 30 min no escuro. Em seguida, o sistema foi iluminado por 150 min e retiradas alíquotas de 10 mL a cada 30 min. Para acompanhar a extensão da adsorção e da fotodegradação ao longo do tempo de reação, foram realizadas leituras no comprimento de onda de 224 nm (DEL OLMO et al., 2000). Tais medidas foram realizadas e um espectrofotômetro de UV-Vis – modelo UV-2550 (Shimadzu).

2.7 Ensaios de adsorção

Uma solução estoque de 100 mg L⁻¹ de bisfenol-A foi preparada e posteriormente diluída para concentrações entre 10 a 50 mg.L⁻¹, conforme estudos anteriores realizados para adsorção de bisfenol-A(GOLVEIA et al., 2021). Os ensaios

de adsorção foram realizados a 30 °C e agitação de 200 rpm em um shaker modelo TE-4200 da Tecnal. Os ensaios para verificar a influência do pH no processo de adsorção, foram realizados com uma solução de 10 mg.L⁻¹ de BPA, na faixa de pH de 2-12. O pH da solução foi ajustado com soluções de 0,1 mol L⁻¹ de HCl e 0,2 mol L⁻¹ de NaOH.

O efeito da dosagem inicial de adsorvente, foi desenvolvido com solução de 10 mg.L⁻¹ de BPA, nas dosagens de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g.L⁻¹ em pH 6. Para investigar a influência do tempo de contato na adsorção, as soluções de BPA tiveram pH ajustado para 6, agitadas e retiradas alíquotas nos tempos de contato 30, 60, 120 e 180 min. E para investigar o efeito da concentração inicial, foram utilizadas soluções nas concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L de BPA em pH ajustado para 6. Em todos os ensaios, a solução foi separada do sólido por meio de centrifugação. O BPA foi quantificado em solução aquoso por espectrometria de absorção na região do ultravioleta visível em um espectrômetro UV-Vis modelo UV-2550 da Shimadzu a 224 nm(DE MORAES et al., 2023).

A quantidade de BPA adsorvido (q) e a eficiência na remoção de poluentes (R) pelo adsorvente foram determinados usando as equações 5 e 6, respectivamente:

Equação 5: Quantidade de BPA adsorvido (q)

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

Equação 6: **Eficiência na remoção de poluentes**

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

Em que C_i e C_e são a concentração inicial e de equilíbrio de BPA (mg.L⁻¹), respectivamente, m é a massa do adsorvente (g) e V (mL) é o volume da solução. As isothermas de equilíbrio foram analisadas com os métodos de Freundlich(FREUNDLICH, 1906) e Langmuir (LANGMUIR, 1918), conforme definido nas equações 7 e 8, respectivamente:

Equação 7: Freundlich

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Equação 8: Langmuir

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Em que C_e (mg.L^{-1}) é a concentração de equilíbrio de BPA e q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade de BPA de equilíbrio adsorvida no sólido. Na equação de Freundlich, K_F (mg.g^{-1}) (mg.L^{-1}) $^{-1/n}$ e n são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e à intensidade de adsorção, respectivamente. Na equação de Langmuir, q_{max} (mg.g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, pressupondo a absorção do medicamento em monocamada pelo adsorvente, e K_L (L.mg^{-1}) é a constante de Langmuir.

Os dados cinéticos foram analisados usando os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (LAGERGREN, 1898) (equações 9 e 10, respectivamente):

Equação 9: Pseudo-primeira ordem

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Equação 10: Pseudo-segunda ordem

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 t}$$

2.8 Técnicas de caracterização

Todos os materiais foram submetidos a análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR, pelo método da pastilha de KBr na região de 4000-400 cm^{-1} . Para identificar as fases cristalinas e o tamanho do cristalito, difratogramas de raios-X foram coletados em uma faixa em 2θ de 20-90° e radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) em

um difratômetro Shimazu, modelo ZRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA na taxa de 2° min⁻¹. O tamanho do cristalito (equação 11) foi calculado utilizando a fórmula de Scherrer(MARTINS et al., 2017).

Equação 11 - Equação de Scherrer

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

A porosidade dos materiais foi analisada com isotermas de adsorção-desorção de N₂ coletadas a 77 K, usando um equipamento de Área de superfície acelerada e porosimetria, Micromeritics, modelo ASAP 2420, e anteriormente a análise, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 100°C durante 2h. O potencial Zeta foi medido usando um equipamento Malvern Série Zetasizer Nano. O tamanho médio de partículas foi obtido por microscopia eletrônica de transmissão (MET), em um equipamento Fei modelo Tecnai G2 200kV, operando a uma tensão de aceleração de 100 kV. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as amostras foram metalizadas com ouro e a análise foi realizada em um MEV Quanta Fei 450 modelo EDS BRUKER 30kV na tensão de 10 kV. E os espectros dos materiais obtidos foram registrados em um espectrofotômetro Uv-vis Shimadzu 2600 com esfera integradora, na faixa de 220 nm a 750nm, usando BaSO₄ como referência.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO – COMPOSIÇÃO
LIGNOCELULÓSICA E OTIMIZAÇÃO DO
PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE LIGNINA

3.1 Composição lignocelulósica

Os percentuais obtidos dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica do bagaço do sisal estão descritos na Tabela 6. Os valores determinados a partir das análises de composição lignocelulósica conforme as normas TAPPI para procedimentos lignocelulósicos, apontam quantidades significativas de lignina de cerca de 15,5 %. Esses valores são semelhantes aos obtidos para algumas fontes de biomassas lignocelulósicas mais abundantes atualmente, como o bagaço de cana de açúcar (18%), palha de milho (11-19,1%), palha de arroz (17-19%) e a palha de trigo (12-16%)(DE BHOWMICK; SARMAH; SEN, 2018; KUMARI; SINGH, 2018). O que mostra que o resíduo do sisal é uma excelente fonte de lignina.

Tabela 6: Composição lignocelulósica do resíduo do sisal

Teores	(%)
Umidade	8,4
Cinzas	14,0
Extrativos	6,0
Lignina	15,5
Holocelulose	53,9
Alfacelulose	37,2
Hemicelulose	16,7
Total	97,8

3.2 Extração de lignina

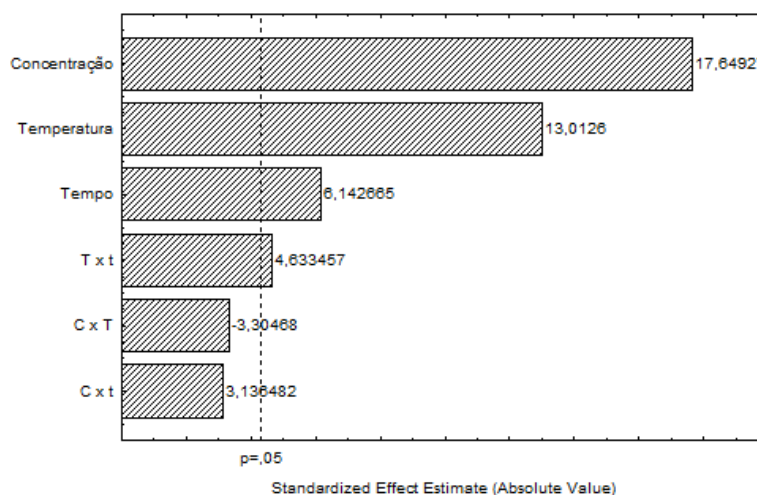
Para avaliar a efetividade da extração de lignina do bagaço de sisal por meio do método alcalino foi analisado um planejamento de composto central 2^3 com três pontos centrais, onde a resposta mensurada foi a pureza da lignina obtida ao final de cada condição de extração proposta, utilizando o método de Klason (Tabela 7).

Tabela 7: Planejamento experimental 2^3 com três pontos centrais, onde a resposta mensurada foi a pureza da lignina

Ensaio	Concentração (%)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Pureza (%)
1	-1	-1	-1	42,0
2	+1	-1	-1	53,9
3	-1	+1	-1	39,5
4	+1	+1	-1	54,1
5	-1	-1	+1	61,2
6	+1	-1	+1	62,0
7	-1	+1	+1	58,8
8	+1	+1	+1	73,0
9	-1,68	0	0	47,3
10	1,68	0	0	56,2
11	0	-1,68	0	46,0
12	0	1,68	0	58,8
13	0	0	-1,68	51,6
14	0	0	1,68	62,2
15	0	0	0	63,1
16	0	0	0	69,5
17	0	0	0	64,6

A partir dos dados experimentais obtidos foi realizada análise estatística para averiguar a influência das variáveis concentração, temperatura e tempo sobre a resposta pureza de lignina.

Figura 10: Gráfico de Pareto para avaliar a significância dos parâmetros e suas interações



Fonte: Própria

O gráfico de Pareto (Figura 10) é muito utilizado para representar a significância de parâmetros e suas interações em projetos experimentais. As barras horizontais exibem a importância dos fatores (variáveis de entrada) para o designer experimental proposto em ordem decrescente. De modo que qualquer parâmetro que cruze a linha tracejada é considerado significativo de acordo com o nível de confiança adotado, que neste caso é 95% ou α de 0,05 (FERREIRA et al., 2016; XAVIER et al., 2018). Para o percentual de lignina todas as variáveis de entrada foram estatisticamente significativas com grau de confiança de 95%. Como os valores dos efeitos foram positivos, quanto maior o valor concentração, tempo e temperatura maior será a pureza da lignina obtida no intervalo experimental estudado. Outro ponto importante a se destacar é a interação entre temperatura e tempo que foi estatisticamente significativa, ou seja a interação entre elas provoca um efeito diretamente proporcional para a obtenção de uma lignina com maior grau de pureza. ³¹

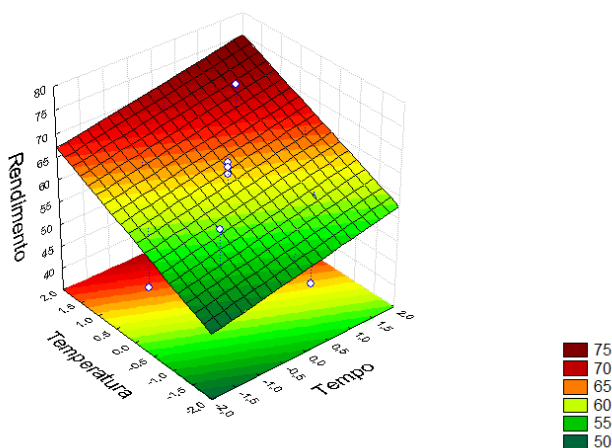
Tabela 8: Modelo de regressão linear e teste F para a resposta pureza de lignina

Modelo de regressão	R ²	Teste F
Pureza = 56,46+5,89C + 2,05t + 4,34T + 2,02tT	85,74	1,61

C = Concentração de NaOH; T = Temperatura; t = Tempo; Teste F = F_{cal}/F_{tab}

A Tabela 8 apresenta o valor do teste F calculado a partir da análise de variância (ANOVA) para a resposta pureza de lignina, considerando somente os parâmetros que foram significativos. De acordo com o valor do teste F, onde o $F_{cal} > F_{tab}$ o modelo é estatisticamente significativo, para um nível de confiança de 95% e coeficiente de determinação de 85,74%. Como o modelo é significativo é possível obter o modelo de regressão para o designer experimental proposto assim como também inferir sobre a eficiência do tratamento. A partir de dados na literatura é possível destacar a efetividade do tratamento alcalino na remoção deste componente (QIAN et al., 2019).

Figura 11: Gráfico de superfície resposta para avaliar como a resposta pureza de lignina varia fixando a concentração de solução no nível +1



Fonte: Própria

Avaliando a superfície de resposta gerada em relação aos efeitos das variáveis de entrada temperatura e tempo, observa-se que fixando a concentração no nível +1 a pureza da lignina obtida é máxima, no intervalo estudado, quando a concentração e temperatura são máximas (Figura 11). Definindo assim que o ensaio experimental 8 seria a condição ideal para extração da lignina do bagaço de sisal com o maior percentual de pureza, ou seja, as quantidades de concentração, temperatura e tempo foram as máximas no intervalo experimental analisado.

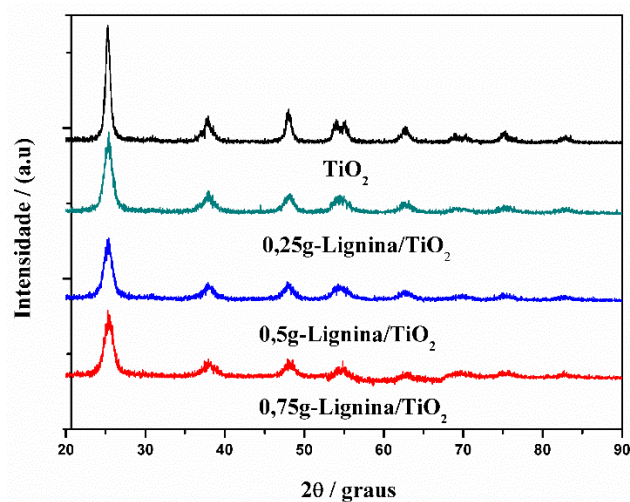
CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO –
CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1 Propriedades estruturais, morfológicas e térmicas

A partir dos padrões de difração de raios-x (DRX) foi possível verificar apenas a presença da fase cristalina anatase do TiO_2 . Na Figura 12 estão assinalados os planos cristalinos 101, 004, 200, 105, 211, 204, 116, 220, 215 e 224(DJELLABI et al., 2019). Os tamanhos médios de cristalito (D) calculados pela equação de Scherrer estão na Tabela 9. Ao comparar o tamanho de cristalito é possível verificar que houve uma diminuição do mesmo com o acréscimo de lignina, pois é previsto que um menor tamanho de cristalito em compósitos C/ TiO_2 indique a presença de carbono na estrutura cristalina do TiO_2 (MARTINS et al., 2017). Dessa forma, a inserção de lignina como fonte de carbono foi mais efetiva no compósito 0,5g-Lignin/ TiO_2 que contém uma quantidade intermediária de lignina.

Figura 12: Difratomogramas de raios-X dos materiais sintetizados



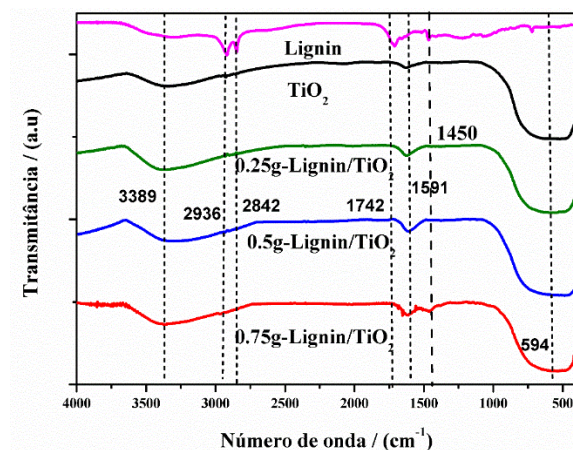
Fonte: Própria

Tabela 9: Valores calculados para o Tamanho do cristalito

Materiais	D (nm)
Pure-TiO_2	9,4
0,75g-Lignin/TiO_2	4,2
0,5g-Lignin/TiO_2	4,0
0,25-Lignin/TiO_2	5,9

Na Figura 13 observa-se os espectros FT-IR para a lignina extraída do sisal, o TiO_2 -puro e os compósitos sintetizados. É possível observar no espectro bandas características de lignina, como em 1450 cm^{-1} que é atribuída a anéis aromáticos e grupos funcionais fenólicos das unidades guaiacil. A banda em 1742 cm^{-1} é associada a estiramentos $\text{C}=\text{O}$ e os picos em 2842 e 2936 cm^{-1} são decorrentes de estiramentos $\text{C}-\text{H}$ de cadeias laterais ligadas a anéis aromáticos ($-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$) (QIAN et al., 2019). Observando os espectros dos materiais sintetizados é possível verificar a banda em 594 cm^{-1} que foi relacionada as ligações $\text{Ti}-\text{O}$ e $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ e pode ser atribuída com a formação da fase anatase no TiO_2 -Puro e nos compósitos(ASKARI et al., 2017). O pico em 1591 cm^{-1} indica ligações $\text{Ti}-\text{OH}$ e a estiramentos $\text{C}-\text{O}$ (SRISASIWIMON et al., 2018). A banda em 3389 cm^{-1} é atribuída a moléculas de água adsorvidas nas superfícies, mas também é relacionado a estiramentos OH de grupos hidroxílicos na superfície dos compósitos(SRISASIWIMON et al., 2018).

Figura 13: Espectros de espectroscopia vibracional no infravermelho



Fonte: Própria

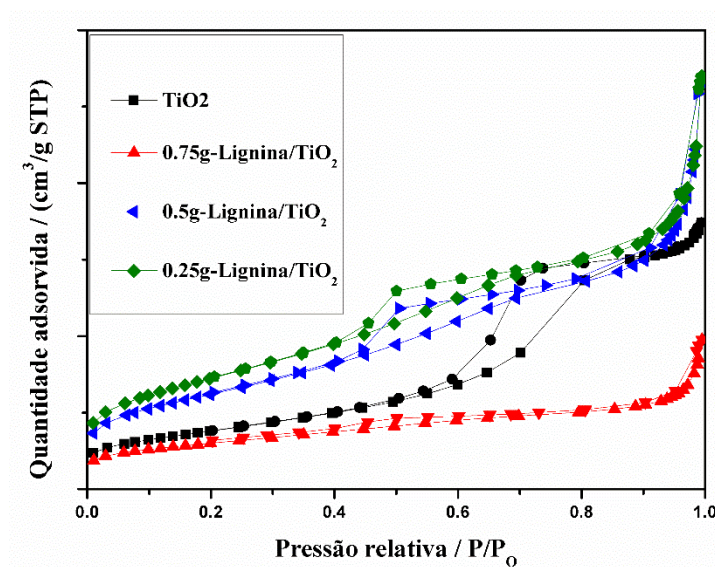
Os resultados para as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e área superficial são exibidos na Figura 14 e Tabela 10. As isotermas de adsorção-dessorção dos quatro materiais sintetizados são do tipo IV que os classifica como pertencentes ao grupo dos materiais de estrutura mesoporosa que é o tipo de porosidade mais adequada para adsorver moléculas de contaminantes orgânicos(TAGHIZADEH-LENDEH et al., 2023). Os dois compósitos com quantidades menores de lignina ($0,5\text{g-Lignin/TiO}_2$ e $0,25\text{g-Lignin/TiO}_2$) apresentaram as maiores áreas superficiais, assim, conforme o esperado a adição de lignina ao TiO_2 aumentou a área superficial, possibilitando um aumento de sítios ativos para adsorver a molécula

do contaminante bisfenol-A. Porém, em 0,75g-Lignin/TiO₂ houve uma diminuição da área superficial, que pode ter sido provocada pelo bloqueio dos poros devido ao excesso de carbono(LISOWSKI et al., 2018).

Tabela 10: Valores calculados de área superficial

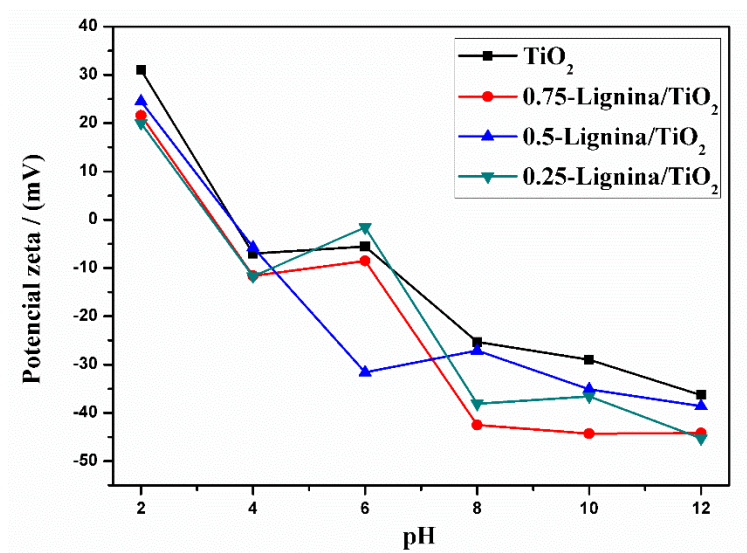
Materiais	Área superficial (m ² /g)
TiO ₂ puro	82
0,75g-Lignina/TiO ₂	64
0,5g-Lignina/TiO ₂	134
0,25-Lignina/TiO ₂	157

Figura 14: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂



Fonte: Própria

Figura 15: Potencial Zeta

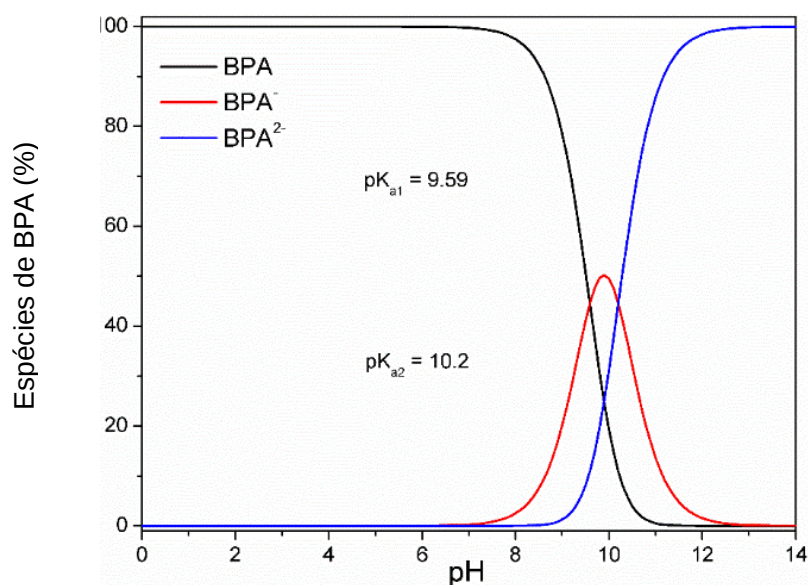


Fonte: Própria

Os valores de potencial de carga zeta estão exibidos na Figura 15. O potencial Zeta é utilizado para medir a carga superficial do composto, as nanopartículas tenderão a se aglomerar quando o potencial Zeta estiver próximo a 0 mV devido à ausência de forte repulsão mútua. Em contrapartida, quando o valor absoluto do potencial Zeta for superior a 30mV (maior que +30mV ou inferior a -30 mV), as nanopartículas apresentam dispersão uniforme na solução devido à forte repulsão mútua das superfícies(LIU et al., 2023). Os materiais apresentaram valores maiores que +30mV e menores que -30mV, mas somente em poucos valores de pH, indicando que uma dispersão uniforme das cargas dependerá do pH. Além disso, é possível perceber que todos os materiais apresentaram uma superfície carregada negativamente em quase todos os valores de pH.

No diagrama de especiação química para o BPA, Figura 16, verifica-se que até pH 7 a molécula permanece inalterada, mas na faixa de pH 7-12 o BPA se apresenta na forma aniônica, BPA^- e BPA^{2-} . Logo é possível explicar o comportamento de adsorção dos materiais comparando com a análise de pcz. Até pH 7 a molécula neutra do BPA atraída para a superfície negativa dos materiais através de interações eletrostáticas atrativas. À medida que o pH aumenta, as espécies aniônicas de BPA surgem, provocando interações eletrostáticas repulsivas entre a superfície negativa do material e a molécula de BPA.

Figura 16: Diagrama de especiação química para o bisfenol-A



Fonte: Própria

A Figura 17a mostra que as partículas de TiO₂ formadas pelo precursor butóxido de titânio, conforme previsto, tem um formato esférico o que pode estar relacionado com a elevada área de superfície de BET para esse material. A partir da Figura 5b é possível verificar a morfologia dos compósitos e como o percentual de adição de lignina afetou as superfícies. Verifica-se na Figura 17b formatos e tamanhos de partículas bem heterogêneos, onde há regiões com partículas de titânio isoladas e poucas partículas de titânio sobre a superfície da lignina. Para as amostras obtidas com as quantidades de lignina menores (Figuras 17c e 17d), observa-se um recobrimento das partículas de titânio mais uniforme. Além disso, é possível observar que com a adição de lignina boa parte das partículas de titânio diminuíram de tamanho. A partir da imagem obtida por MET (Figura 18) foi possível calcular o tamanho médio de partícula para o compósito 0,5-Lignina/TiO₂ que foi de cerca de 10 nm, confirmando que este compósito tem tamanho de partículas na escala nanométrica.

Figura 17: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura. (a) TiO_2 , (b) 0,75g-Lignina/ TiO_2 , (c) 0,5g-Lignina/ TiO_2 e (d) 0,25g-Lignina/ TiO_2

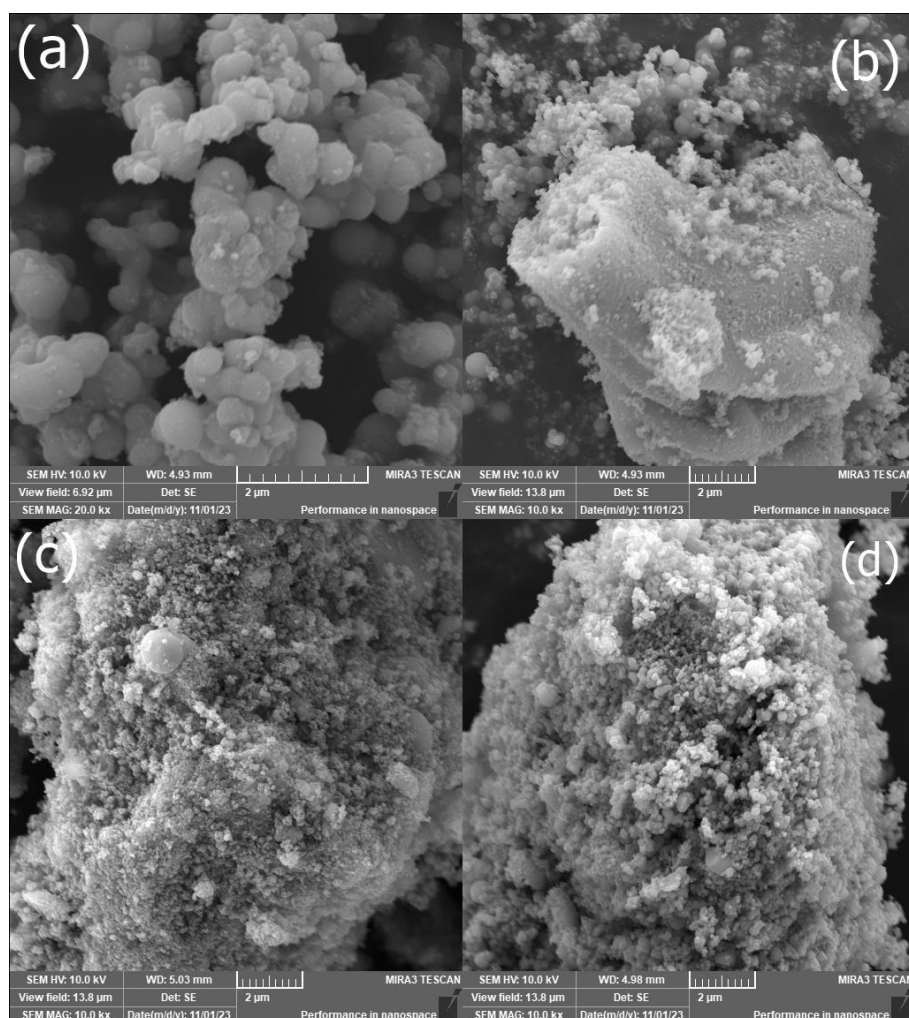
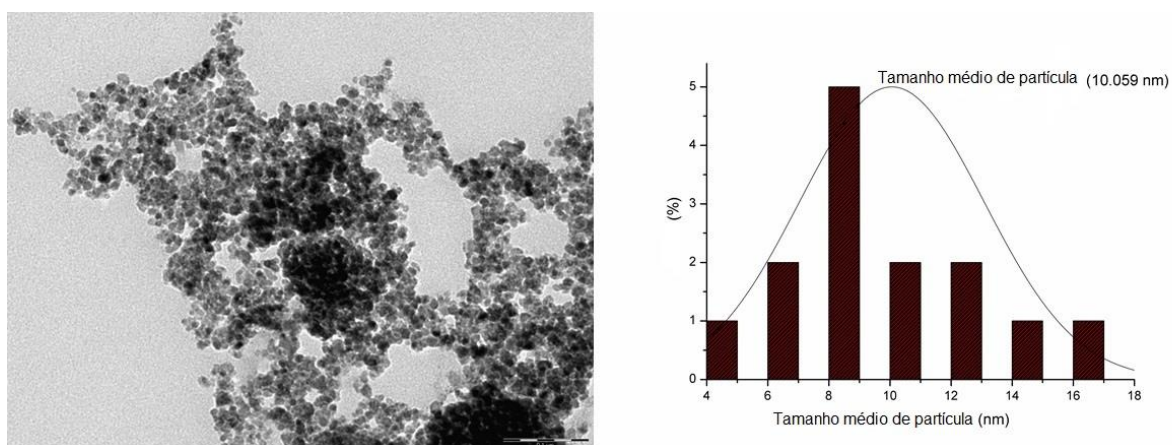


Figura 18: Distribuição de tamanho médio de partícula para a compósito 0,5-Lignina/ TiO_2



CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO – TESTES
FOTOCATALÍTICOS

5.1- Testes fotocatalíticos

Os ensaios de degradação fotocatalítica do BPA sob irradiação UVC e luz visível são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Sob irradiação UVC, o TiO_2 puro apresentou melhor desempenho fotocatalítico em relação aos outros materiais sintetizados. À medida que o percentual de carbono aumentou, a eficiência fotocatalítica diminuiu, mostrando que a inserção de carbono ao TiO_2 não contribuiu para o aprimoramento da atividade fotocatalítica do TiO_2 . E de acordo com os espectros de reflectância difusa apresentados na Figura 21, a adição de carbono não diminuiu o *band gap* dos materiais, todos os materiais apresentam praticamente o mesmo percentual de absorção de luz.

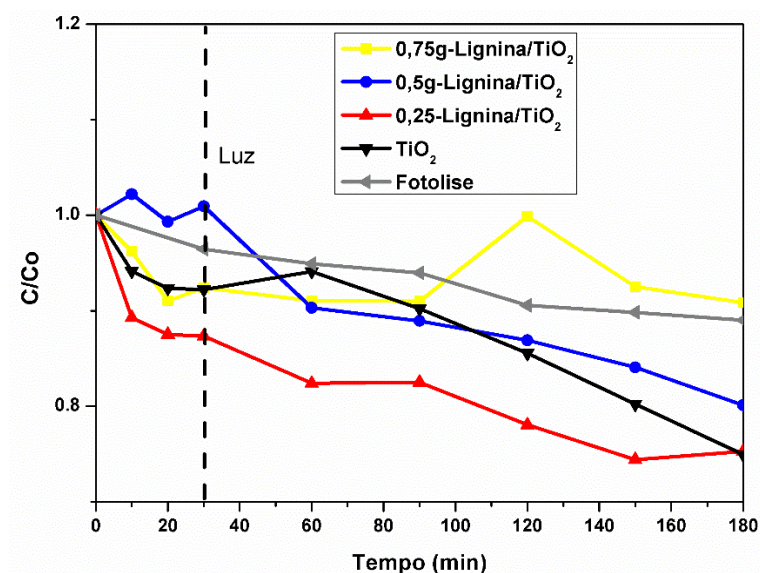
Não se verificou degradação na reação com ausência de catalisador (fotólise) (Figura 20), isso pode estar relacionado principalmente com as poucas espécies reativas no meio para promover a degradação. Notou-se diminuição na concentração dentro do intervalo 30 minutos no escuro, nos compósitos sintetizados e no TiO_2 , o que implica dizer que essa diminuição é atribuída a adsorção do bisfenol-A na superfície do material. Tal adsorção ocorreu em maior grau no compósito 0,5g- TiO_2 /Lignina.

Somente ocorreram degradações significativas no TiO_2 e no 0,75g- TiO_2 /Lignina. A falta de degradação mais efetiva e eficaz em todos os materiais sintetizados pode ser atribuída a ausência de ligações do tipo Ti—C, conforme visto no espectro de infravermelho. Uma vez que essa ligação promoveria um efeito sinérgico entre a superfície de carbono e o TiO_2 , provocando uma diminuição na recombinação do par elétron buraco permitindo a formação de espécies reativas como $\text{OH}^\cdot$, $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2$, e consequentemente, induziria uma maior degradação da molécula de BPA (WANG et al., 2017b). Além disso, a baixa adsorção em TiO_2 pode ser atribuída ao efeito de aglomeração que é provocado em nanopartículas de catalisadores metálicos, diminuindo a área superficial e consequentemente a adsorção do BPA na superfície do material (LAWAL, 2019; PARIDAH et al., 2016).

Além disso, a baixa fotodegradação em todos os casos, também pode ser relacionada com fatores que afetam o desempenho reacional principalmente o pH do meio, temperatura, efeito do comprimento de onda de excitação da fonte de luz

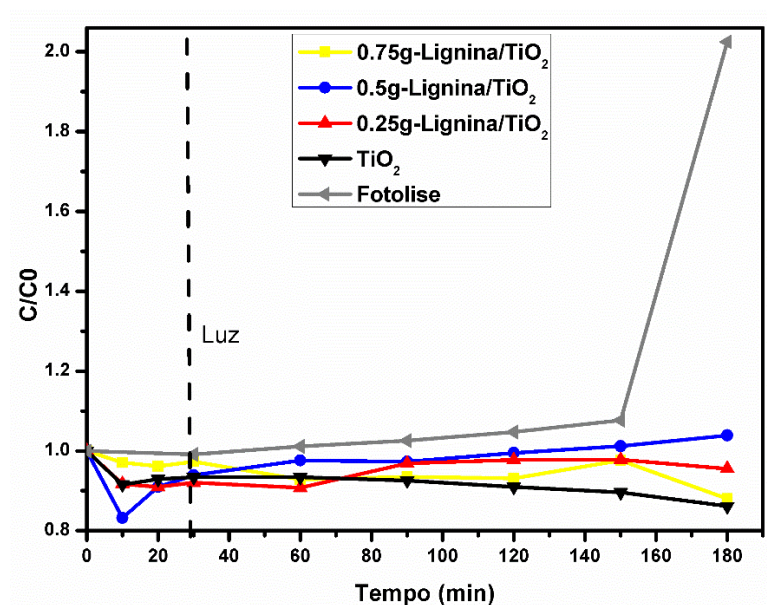
utilizada, concentração de catalisador e concentração de contaminante. A concentração de BPA e concentração de catalisador no meio podem ter sido os fatores determinantes na diminuição de fotodegradação, pois de acordo com (AWFA et al., 2018) quanto maior a concentração mais moléculas são adsorvidas na superfície do material carbonáceo, o que inibi a fotocatalise por absorção de luz antes que ela atinja a superfície do catalisador. Além disso, o consumo competitivo de radicais hidroxilas por produtos fotogerados e espalhamento de luz também podem reduzir a atividade fotocatalítica em soluções altamente concentradas. Altas concentrações na ordem de mg/L podem não ser relevantes para prever a degradação fotocatalítica de contaminantes em condições reais, onde as concentrações são na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, a alta concentração do catalisador $\text{TiO}_2\text{-C}$ pode adsorver muitas moléculas de BPA, impedindo também o acesso da luz no TiO_2 diminuindo assim a efetividade da fotodegradação.

Figura 19: Testes fotocatalíticos realizados sob luz UVC



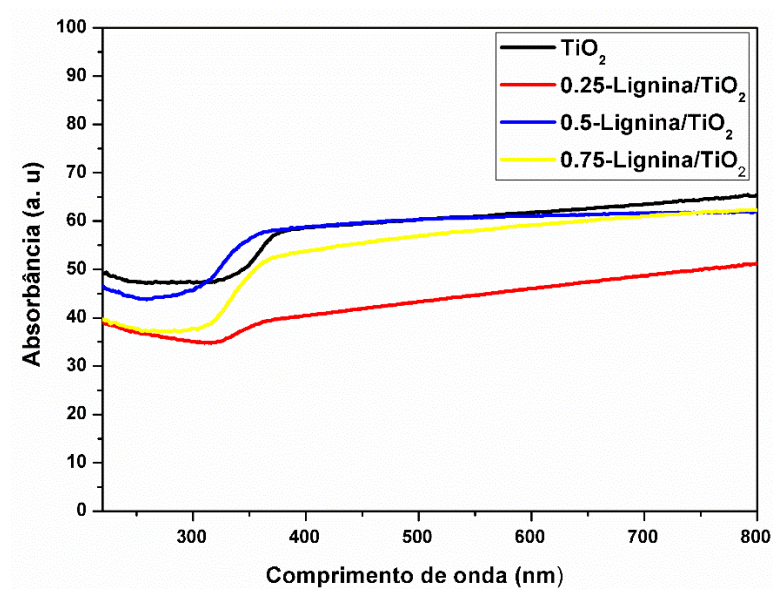
Fonte: Própria

Figura 20: Testes fotocatalíticos realizados sob luz visível



Fonte: Própria

Figura 21: Espectros de reflectância difusa para os materiais sintetizados



Fonte: Própria

CAPÍTULO 6

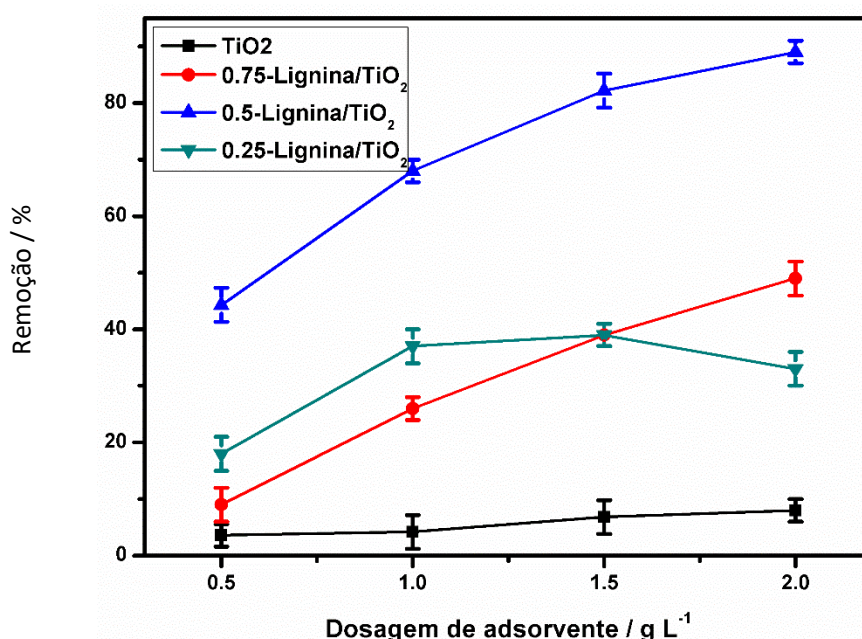
RESULTADOS E DISCUSSÃO - ENSAIOS DE
ADSORÇÃO

6.1 Ensaios de adsorção

6.1.1 Efeito da dosagem inicial de adsorvente

Observa-se na Figura 22 o efeito da dosagem inicial de adsorvente para os quatro materiais sintetizados. Por efeitos práticos, não foram investigados os efeitos de tempo de contato, concentração inicial de BPA e pH no TiO_2 -puro, mas apenas a dosagem inicial de adsorvente, pois a remoção para esse material não foi significativa. Verifica-se na Figura 22 que o aumento gradativo de remoção de BPA seguiu com o aumento da concentração de adsorvente no meio, esse efeito é observado no compósito 0,5g-Lignina/ TiO_2 , cuja remoção foi de cerca de 90% na concentração de 2 g/L de adsorvente. A crescente eficiência na remoção deste compósito é causada pelo aumento da área superficial e pelo aumento de números de locais de adsorção, conforme a dosagem de adsorvente aumenta. No entanto, a remoção de BPA é menor nos outros três materiais. Isso pode ser justificado pela distribuição de partículas e distribuição de cargas na superfície dos materiais. Conforme visto nas análises de MEV (Figura 17), o compósito 0,5g-Lignina/ TiO_2 apresentou uma distribuição mais uniforme de partículas de TiO_2 na superfície da lignina, o que favoreceu um aumento na quantidade de sítios ativos no material, capturando mais moléculas de BPA.

Figura 22: Ensaios de dosagem inicial de adsorvente

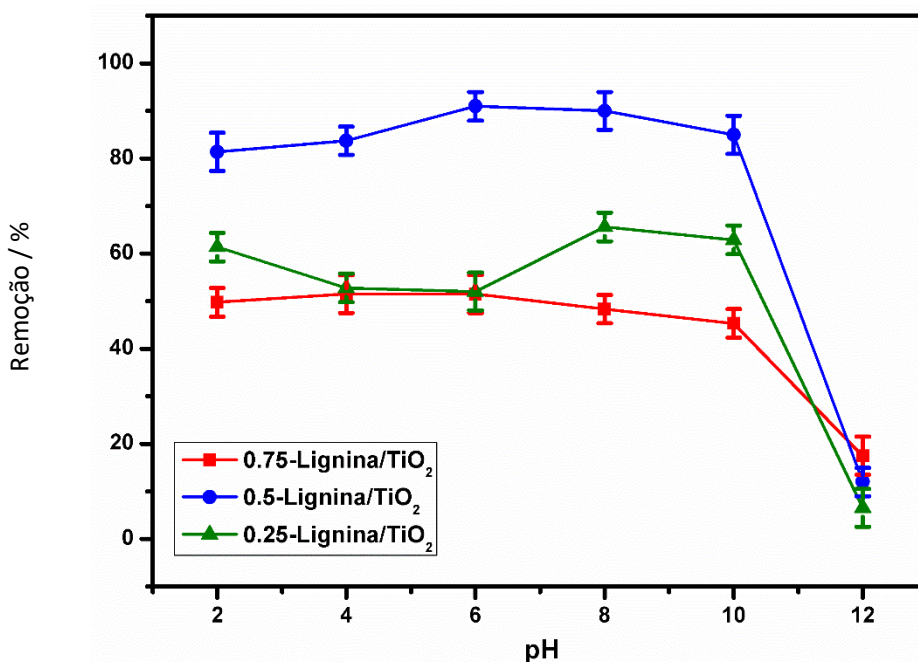


Fonte: Própria

6.1.2 Efeito do pH

Dentre os três compósitos, 0,5g-Lignina/TiO₂ apresentou uma maior remoção na faixa de pH 2-8 (Figura 23), e especialmente, na faixa de pH neutro (7-6) com pKa de cerca de 9,6, onde o BPA tem alta hidrofobicidade e permeabilidade lipídica, que geram bioacumulação nos organismos vivos (VALENTINI et al., 2023). A remoção máxima de BPA por esse compósito ocorre entre pH 7-6, já a remoção máxima dos outros compósitos ocorre em pH 8, mas em um menor percentual. Portanto, o compósito 0,5g-Lignina/TiO₂ é o material mais adequado para remover o bisfenol-A em uma faixa de pH próximo da neutralidade, visto que, as cargas negativas vão estar distribuídas de forma mais uniforme sobre a superfície, conforme verificado no gráfico de potencial zeta (Figura 15). No entanto, a partir de pH 10 se nota uma drástica diminuição na remoção, pois nesse pH o bisfenol-A está majoritariamente na sua forma aniônica (Figura 16), e consequentemente, a superfície negativa dos compósitos irão repelir a molécula de bisfenol-A, impedindo uma remoção significativa.

Figura 23: Ensaios de variação de pH

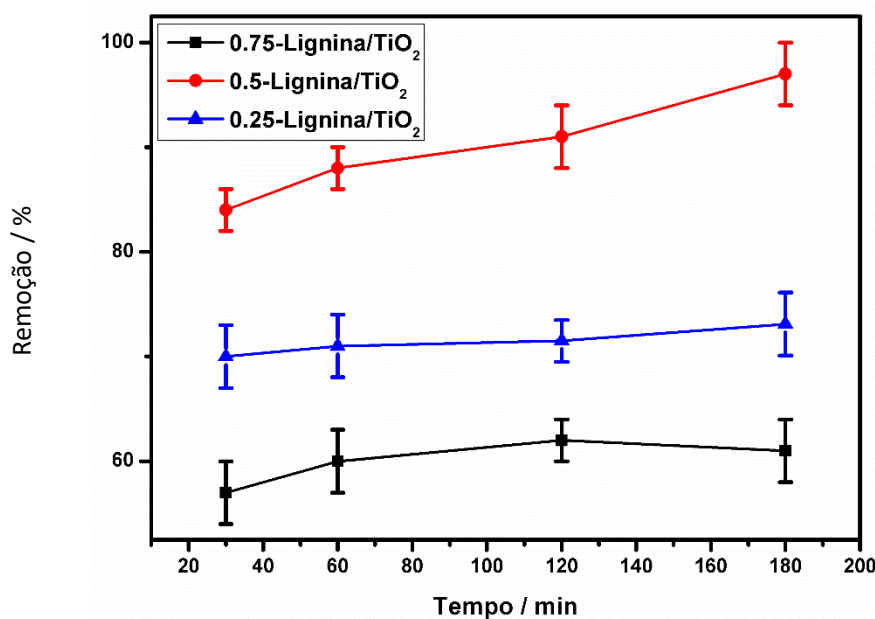


Fonte: Própria

6.1.3 Efeito do tempo de remoção

A Figura 24 elucida a variação na remoção de BPA com o tempo de remoção. Conforme o esperado em 0,5g-Lignina/TiO₂ a remoção ocorreu com o aumento do tempo de contato até 180 min, com cerca de 97% de remoção, o que torna esse tempo suficiente para a remoção de praticamente todo o BPA do meio da solução. Nos outros dois compósitos, a remoção ocorre de maneira mais lenta, e se estabiliza em 180 min, isso indica que o número de sítios ativos diminuiu com um tempo menor e atingiu a saturação de forma mais rápida.

Figura 24: Ensaios variando o tempo de contato



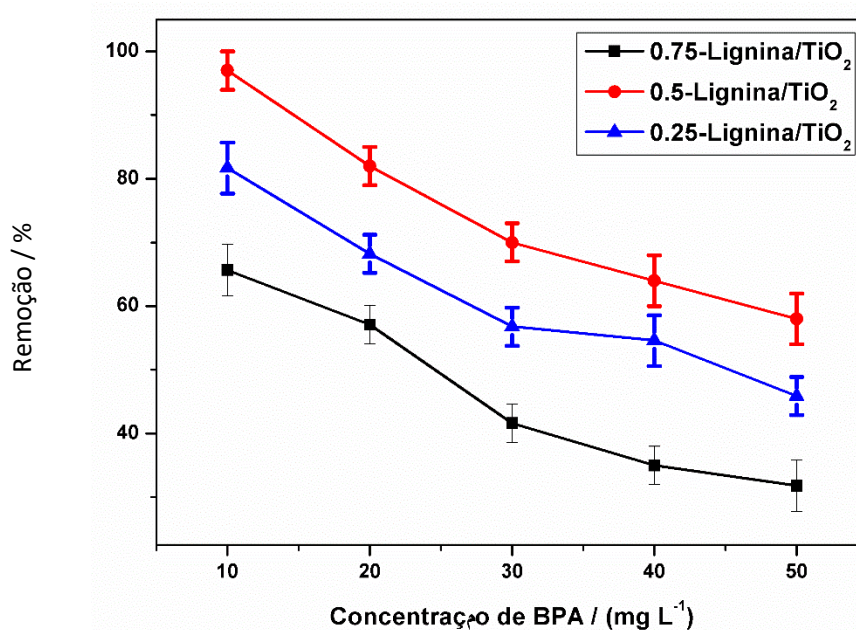
Fonte: Própria

6.1.4 Efeito da concentração inicial de BPA

Os compósitos apresentaram uma diminuição na eficiência de remoção com o aumento da concentração de BPA no meio (Figura 25). Em 0,5g-Lignina/TiO₂ a capacidade de adsorção máxima calculada foi de 13,7 mg.g⁻¹. Esse valor é superior ao obtido por outros materiais, como o de 3,54 mg.g⁻¹ do carvão ativado granulado comercial, cujo processo de adsorção consistiu em utilizar soluções de 10-400mg/L de bisfenol-A e 20 g/L de adsorvente, em 120 minutos de adsorção(SUDHAKAR; MALL; SRIVASTAVA, 2016). Cinzas de casca de arroz também foram utilizadas na

adsorção do BPA, onde se obteve uma capacidade de adsorção máxima de $8,72 \text{ mg.g}^{-1}$, utilizando soluções de 10-400 mg/L de BPA e 30 g/L de adsorvente em um tempo de 180 minutos(SUDHAKAR; MALL; SRIVASTAVA, 2016).

Figura 25: Ensaios variando a concentração inicial de solução de BPA



Fonte: Própria

6.2 Isotermas de adsorção

Os modelos de adsorção de Langmuir (Figura 26) e Freundlich (Figura 27) foram usados para descrever a interação entre o bisfenol-A e o compósito 0,5g-Lignina/TiO₂ que apresentou melhor desempenho de adsorção. O modelo de isoterma de Langmuir descreve que a adsorção ocorre em monocamada, assume que cada molécula de adsorbato ocupa um sítio e a energia de adsorção é uniforme na superfície. Enquanto o modelo de Freundlich assume que a superfície do adsorvente é heterogênea e a adsorção ocorre em multicamadas(MASILOMPANE et al., 2018). O R^2 do modelo de Freundlich foi de 0,98, enquanto que o de Langmuir foi de 0,72, portanto, o modelo de isoterma se adequa melhor ao de Freundlich indicando que o processo é dominado por adsorção em multicamadas⁴¹. Os parâmetros calculados pelos modelos de isoterma estão descritos na Tabela 11.

Figura 26: Modelo de isoterma de Freundlich

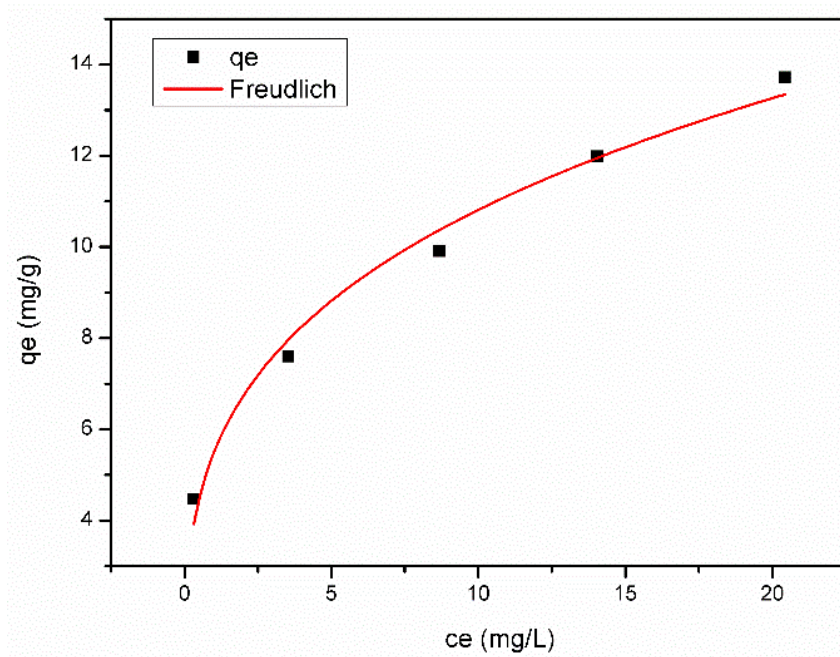


Figura 27: Modelo de isoterma de Langmuir

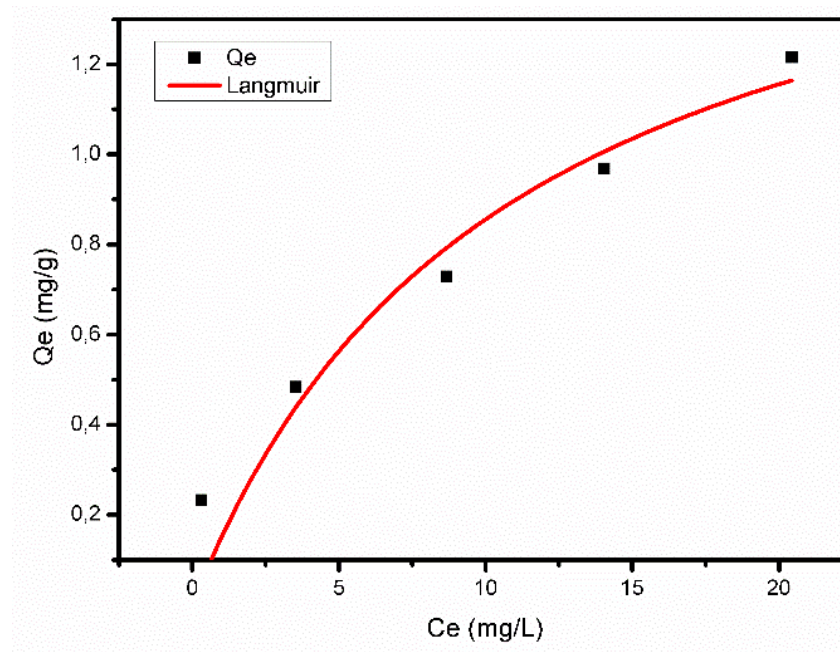


Tabela 11: Valores dos parâmetros calculados pelos modelos de isotermas

Modelo de isoterma	Parâmetros	Valores
Langmuir	$Q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	13,70
	$Q_{\max, \text{cal}}$ (mg/g)	13,66
	K_L (L/mg)	0,49
	R^2	0,72
Freundlich	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	5,49
	n	3,40
	R^2	0,98

6.3 Mecanismo de adsorção

As duas bandas assinaladas no espectro FT-IR (Figura 28), em 1616 e 1447 cm^{-1} , correspondem, respectivamente, aos grupos funcionais $-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$ (LAI et al., 2023). O surgimento da banda em 1447 cm^{-1} indica que o material adsorveu bisfenol-A na superfície. A presença de grupos funcionais $-\text{COOH}$ e OH após a adsorção pode sugerir a ocorrência de ligações de hidrogênio entre os grupos $-\text{COOH}$ do compósito e do grupo OH do bisfenol-A. Os padrões XDR do material antes e após a adsorção são apresentados na Figura 29. É possível observar que não houve nenhuma alteração na estrutura cristalina do material após adsorção, além disso, não foi possível verificar a presença dos planos (002) e (100) em $2\theta \approx 23^\circ$ e $\sim 43^\circ$, que correspondem a estrutura microcristalina semelhante ao grafite (SUPONG et al., 2019). Portanto, não há evidências da ocorrência de interações do tipo π - π que poderiam ocorrer entre os elétrons π do anel benzênico do BPA e do carbono grafítico sp^2 do compósito.

Figura 28: Espectroscopia vibracional no infravermelho do compósito antes e após a adsorção

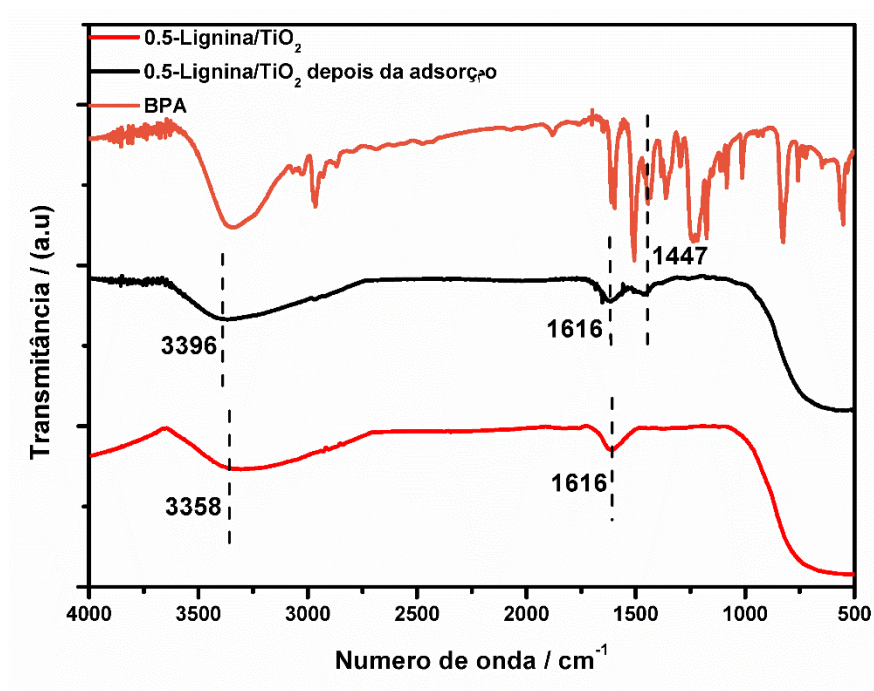
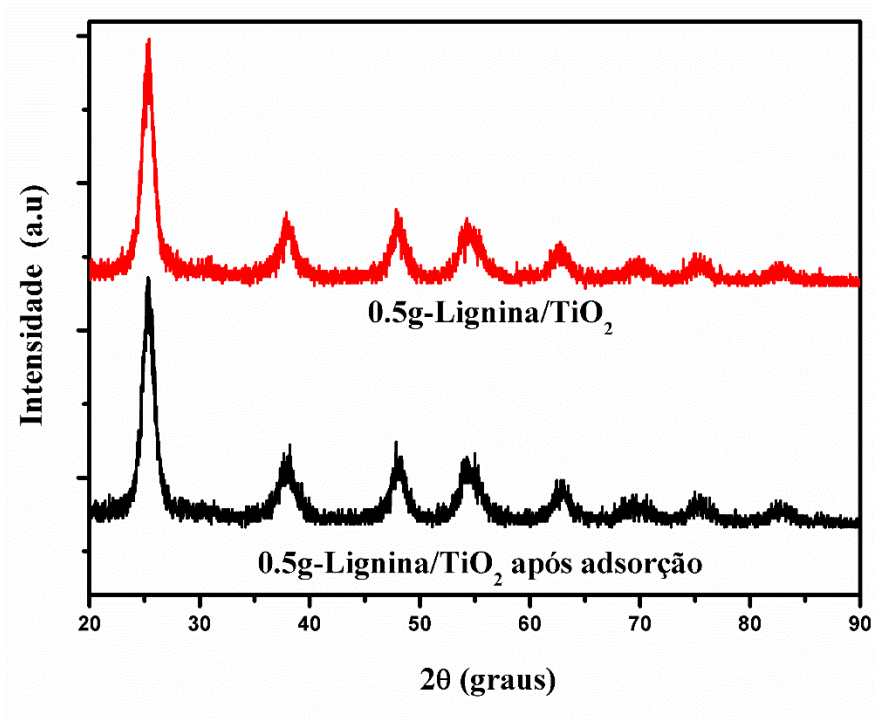


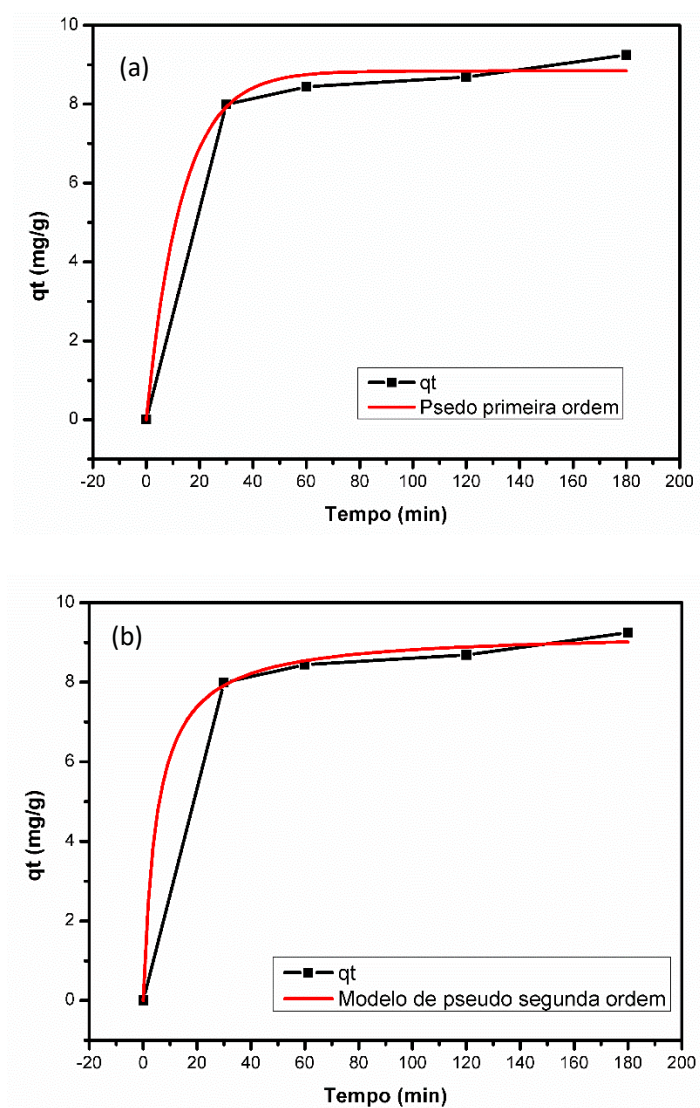
Figura 29: Difratomogramas de raios-X do compósito antes e após a adsorção



6.4 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram usados para avaliar a cinética de adsorção do BPA no composto de 0,5 g de lignina/TiO₂ (Figura 30). Os resultados indicaram que a cinética de adsorção do BPA foi mais bem ajustada ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem pseudo-segunda ordem (Tabela 12). Esses resultados estão de acordo com os de estudos anteriores sobre a remoção de BPA por vários adsorventes, incluindo estudos de HAO et al., (2023) , SHI et al., (2022) YOUSEFINIA et al., (2021).

Figura 30: Modelos cinéticos. (a) pseudo primeira ordem; (b) pseudo segunda ordem



Fonte: Própria

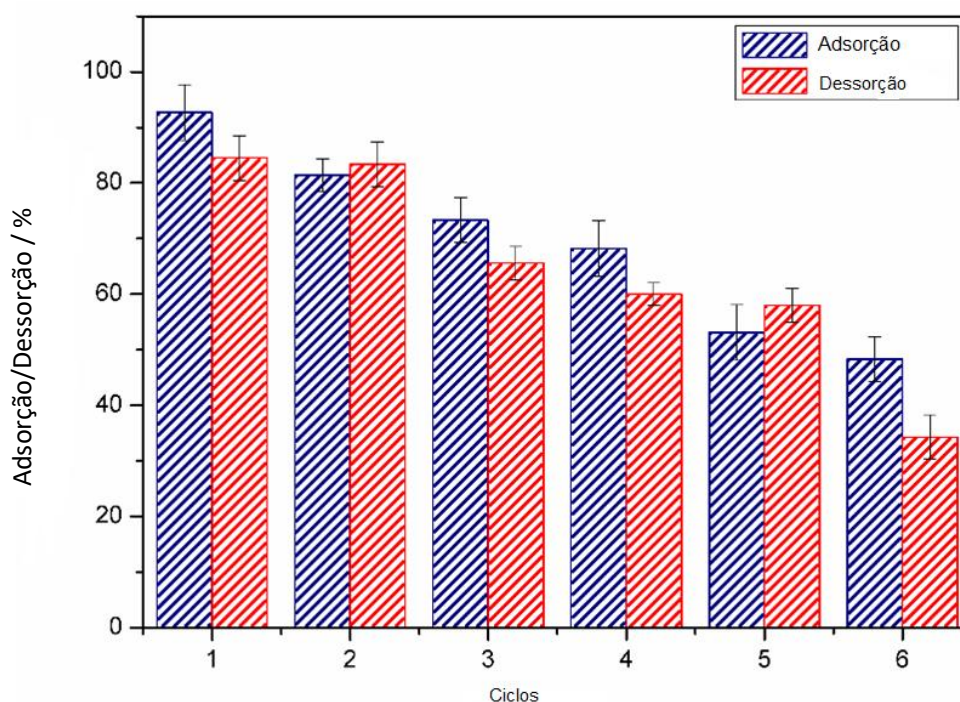
Tabela 12: Parâmetros calculados para os modelos cinéticos

Modelo cinético	Parâmetro	Valor
Pseudo primeira ordem	R^2	0.994
Pseudo segunda ordem	R^2	0.997

6.5 Reutilização do adsorvente

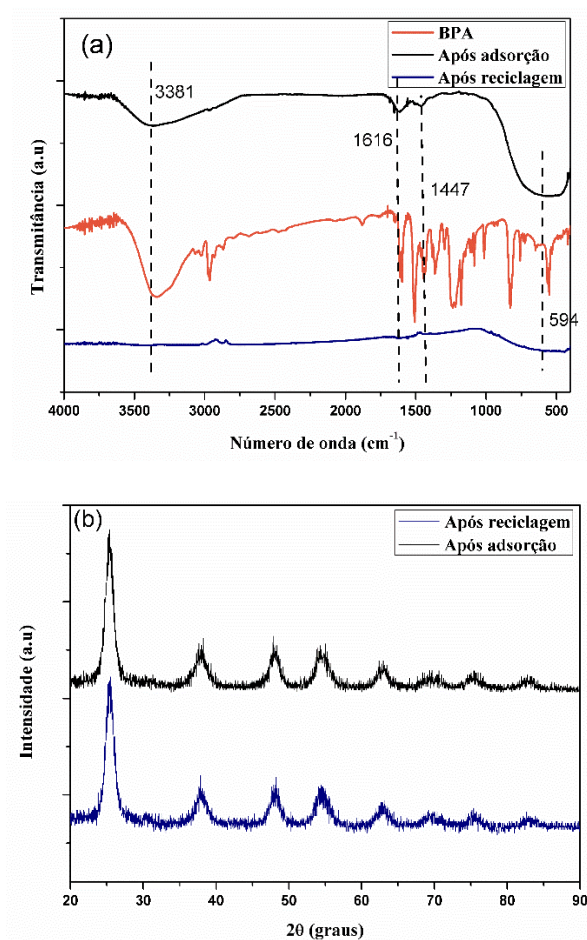
Um adsorvente ideal deve ter boa capacidade de adsorção mesmo depois de muitos ciclos de reutilização. Esse processo é capaz de reduzir os custos e evitar a geração de resíduos (MAMMAN et al., 2021). Portanto, para verificar a capacidade de reutilização de 0,5 g-lignina/TiO₂, foram realizados testes de adsorção em seis ciclos usando o mesmo sólido. Verificou-se que a capacidade de remoção de BPA permaneceu alta (> 70%) até o terceiro ciclo, o que indica boa estabilidade (Figura 31). A redução da capacidade de adsorção com o aumento do número de ciclos pode estar relacionada à diminuição do número de sítios de adsorção durante o processo de adsorção/dessorção devido a perdas de material na etapa de regeneração do adsorvente (GHEMIT et al., 2019). Entretanto, apesar dessa redução, é notável que o adsorvente pode ser usado em seis ciclos com capacidade significativa de adsorção de BPA com capacidade de adsorção significativa.

Figura 31: Ciclos de reutilização do adsorvente



A caracterização do material após sucessivos ciclos de adsorção e dessorção é expressa na Figura 32. Ao comparar o espectro de FTIR do material após a reciclagem (Figura 32a) com o espectro de BPA, a ausência da banda em 1447 cm^{-1} no espectro do material após a reciclagem indica que o solvente (metanol) foi capaz de remover o BPA do material (RANI et al., 2024). No entanto, notou-se que as bandas em 3381 e 1616 cm^{-1} atribuídas aos grupos -OH e -COOH presentes na superfície do composto desapareceram, indicando que o metanol também pode ter solubilizado parte desses grupos de superfície. A banda em 594 cm^{-1} atribuída às ligações Ti-O e Ti-O-Ti é observada no compósito após a reciclagem, e os espectros de XRD (Figura 32b) reforçam que a fase anatase do TiO_2 foi preservada mesmo após ciclos sucessivos de adsorção e dessorção (SUPONG et al., 2019).

Figura 32: Caracterização do material após sucessivos ciclos de adsorção e dessorção



CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO

7.1 Conclusão

A partir dos resultados da caracterização lignocelulósica foi possível determinar um percentual de lignina 15,5% no resíduo do sisal, o que comprova que esse resíduo é uma fonte de carbono derivada de lignina de baixo custo e renovável. Além disso, sua utilização como fonte de lignina irá lhe agregar valor e diminuir o impacto ambiental causado pelo seu descarte. A otimização do processo de extração de lignina por meio de tratamentos químicos, obteve uma condição ótima de extração de lignina com 73% de pureza. A aplicação de lignina junto ao TiO_2 aprimorou as propriedades de área superficial, com valores $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ nos compósitos sintetizados; distribuição homogênea e uniforme de partículas na superfície dos compósitos; tamanho de partícula em escala nanométrica e distribuição estável de cargas em valores de pH neutro. Tais parâmetros possibilitaram a obtenção de um compósito Lignina/ TiO_2 adsorvente com capacidade de adsorção de $13,7 \text{ mg L}^{-1}$ que removeu cerca de 97% do contaminante bisfenol-A. O adsorvente foi utilizado em seis ciclos, removendo mais de 70% no terceiro ciclo, o que indica boa estabilidade.

8.1 Referências

- ALLUQMANI, S. M. et al. Elaboration of TiO₂/carbon of oil fly ash nanocomposite as an eco-friendly photocatalytic thin-film material. **Ceramics International**, v. 47, n. 10, p. 13544–13551, 15 maio 2021.
- ASKARI, M. B. et al. Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TiO₂/MWCNT nanocomposite. **Optik**, v. 149, p. 447–454, 2017.
- AWFA, D. et al. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature. **Water Research**, v. 142, p. 26–45, 2018.
- CAO, L. et al. Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects. **Bioresource Technology**, v. 269, n. August, p. 465–475, 2018.
- CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131–141, 2004.
- CORAL MEDINA, J. D. et al. Lignin preparation from oil palm empty fruit bunches by sequential acid/alkaline treatment - A biorefinery approach. **Bioresource Technology**, v. 194, p. 172–178, 2015.
- DE BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, v. 247, n. September 2017, p. 1144–1154, 2018.
- DE MORAES, N. P. et al. Application of a new lignin/cellulose carbon xerogel/ZnO/Bi₂O₃/Bi⁰ composite photocatalyst for the degradation of bisphenol-A under sunlight. **Chemical Physics Impact**, v. 6, 1 jun. 2023.
- DEL OLMO, M. et al. Determination of bisphenol A (BPA) in the presence of phenol by first- derivative fluorescence following micro liquid-liquid extraction (MLLE). **Talanta**, v. 50, n. 6, p. 1141–1148, 2000.
- DJELLABI, R. et al. Carbonaceous biomass-titania composites with Ti–O–C bonding bridge for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) under narrow visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, n. February, p. 172–180, 2019.
- DONAR, Y. O.; BILGE, S.; SINAĞ, A. Utilisation of lignin as a model biomass component for preparing a highly active photocatalyst under UV and visible light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 118, 1 nov. 2020.

FERREIRA, V. R. A. et al. Fluoroquinolones biosorption onto microbial biomass: Activated sludge and aerobic granular sludge. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 110, p. 53–60, 1 maio 2016.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

GHEMIT, R. et al. Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, p. 520–529, 1 abr. 2019.

GOLVEIA, J. C. S. et al. Utilization of the corncob agro-industrial residue as a potential adsorbent in the biosorption of bisphenol-A. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 7, p. 1396–1404, 2021.

HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. Lignocellulosic conversion into value-added products: A review. **Process Biochemistry**, v. 89, n. October 2019, p. 110–133, 2020.

HANHIKOSKI, S.; NIEMELÄ, K.; VUORINEN, T. Biorefining of Scots pine using neutral sodium sulphite pulping: investigation of fibre and spent liquor compositions. **Industrial Crops and Products**, v. 129, n. May 2018, p. 135–141, 2019.

HAO, W. et al. Chemically activated carbon nanofibers for adsorptive removal of bisphenol-A: Batch adsorption and breakthrough curve study. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 61, p. 248–259, 1 set. 2023.

HOWARD, R. L. et al. Lignocellulose biotechnology: Issues of bioconversion and enzyme production. **African Journal of Biotechnology**, v. 2, n. 12, p. 702–733, 2003.

KIM, S. J.; UM, B. H. Delignification from *Geodae-Uksae1* using soda-pulping followed by evaluation on recycling of liquid-liquid extraction solvent. **Biomass and Bioenergy**, v. 109, n. June 2017, p. 23–30, 2018.

KLAPISZEWSKI, Ł.; SIWIŃSKA-STEFAŃSKA, K.; KOŁODYŃSKA, D. Preparation and characterization of novel TiO₂/lignin and TiO₂-SiO₂/lignin hybrids and their use as functional biosorbents for Pb(II). **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 169–181, 2017.

KUMARI, D.; SINGH, R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. March, p. 877–891, 2018.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster kungliga svenska vetenskapsakdemien. **Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LAI, Y. et al. Efficient adsorption of bisphenol A by metal-organic frameworks-derived N-doped carbon nanoflakes: Adsorption performance and mechanism investigation. **Separation and Purification Technology**, v. 325, 15 nov. 2023.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum. *Journal of the American. Chemical Society*, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LAWAL, A. T. Graphene-based nano composites and their applications. A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 141, n. June, p. 111384, 2019.

LISOWSKI, P. et al. Novel biomass-derived hybrid TiO₂/carbon material using tar-derived secondary char to improve TiO₂ bonding to carbon matrix. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 35–41, 1 maio 2018.

LIU, G. et al. Preparation of three-dimensional porous spherical TiO₂@g-C₃N₄ composites and visible light catalytic degradation on organic dyes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 326, 1 out. 2023.

MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. S. **Hydrothermal/solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance.** *Chemosphere* Elsevier Ltd, , 1 mar. 2019.

MAMMAN, S. et al. Removal of bisphenol A from aqueous media using a highly selective adsorbent of hybridization cyclodextrin with magnetic molecularly imprinted polymer. **Royal Society Open Science**, v. 8, n. 3, 10 mar. 2021.

MARTINS, A. C. et al. Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4411–4418, 2017.

MASILOMPANE, T. M. et al. Chitosan-lignin-titania nanocomposites for the removal of brilliant black dye from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1659–1666, 1 dez. 2018.

MAZIERO, P. et al. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 61–69, 2012.

MPATANI, F. M. et al. Uptake of micropollutant-bisphenol A, methylene blue and neutral red onto a novel bagasse- β -cyclodextrin polymer by adsorption process. **Chemosphere**, v. 259, 1 nov. 2020.

MPATANI, F. M. et al. **Adsorption performance of modified agricultural waste materials for removal of emerging micro-contaminant bisphenol A: A**

comprehensive review. Science of the Total Environment Elsevier B.V., , 1 ago. 2021.

PARIDAH, M. T et al. We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %. **Intech**, v. i, n. tourism, p. 13, 2016.

QIAN, M. et al. Optimization of delignification from Douglas fir sawdust by alkaline pretreatment with sodium hydroxide and its effect on structural and chemical properties of lignin and pyrolysis products. **Bioresource Technology Reports**, v. 8, n. October, p. 100339, 2019.

QIN, Z. et al. Structural characterization of Chinese quince fruit lignin pretreated with enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 262, n. April, p. 212–220, 2018a.

QIN, Z. et al. Structural elucidation of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) from Chinese quince (*Chaenomeles sinensis*) fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1240–1249, 2018b.

RANI, S. et al. Comparative behavior of carbon-based materials for the removal of emerging bisphenol A from water: adsorption modelling and mechanism. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 25, 1 maio 2024.

SHI, W. et al. Wheat straw derived biochar with hierarchically porous structure for bisphenol A removal: Preparation, characterization, and adsorption properties. **Separation and Purification Technology**, v. 289, 15 maio 2022.

SILVA, M. R. F. et al. Carbon-modified titanium oxide materials for photocatalytic water and air decontamination. **Chemical Engineering Journal**, v. 387, 1 maio 2020.

SINGH JASSAL, P. et al. Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles: Development and applications. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 10, 1 dez. 2022.

SONG, Y. JIE et al. TiO₂/carbon composites from waste sawdust for methylene blue photodegradation. **Diamond and Related Materials**, v. 136, 1 jun. 2023.

SRISASIWIMON, N. et al. TiO₂/Lignin-Based Carbon Compositated Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Conversion of Lignin to High Value Chemicals. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 11, p. 13968–13976, 5 nov. 2018.

SUDHAKAR, P.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Adsorptive removal of bisphenol-A by rice husk ash and granular activated carbon—A comparative study. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 26, p. 12375–12384, 2 jun. 2016.

SUHAN, M. B. K. et al. **Sustainable pollutant removal and wastewater remediation using TiO₂-based nanocomposites: A critical review. Nano-Structures and Nano-Objects** Elsevier B.V., , 1 out. 2023.

SUPONG, A. et al. Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, 1 set. 2019.

SUZUKI, U. et al. Adsorption of bisphenol A by TiO₂-based organic–inorganic hybrid materials. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, 1 out. 2022.

TAGHIZADEH-LENDEH, P. et al. Synthesis and Characterisation ZnO/TiO₂ incorporated activated carbon as photocatalyst for Gas Refinery Effluent Treatment. **Polyhedron**, p. 116715, nov. 2023.

TAN, M. et al. Screening of acidic and alkaline pretreatments for walnut shell and corn stover biorefining using two way heterogeneity evaluation. **Renewable Energy**, v. 132, p. 950–958, 2019.

TAPPI. **TAPPI Standard Method.** Disponível em: <<https://www.tappi.org/publications-standards/standards-methods/standardsonline/>>. Acesso em: 15 jun. 2024.

TOKULA, B. E. et al. **Agro-waste based adsorbents as sustainable materials for effective adsorption of Bisphenol A from the environment: A review. Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 15 fev. 2023.

TRAN, H. T. T. et al. Photocatalytic Performance of Highly Active Brookite in the Degradation of Hazardous Organic Compounds Compared to Anatase and Rutile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 647–658, 2017.

VALENTINI, G. et al. Adsorption Properties of Magnetic CoFe₂O₄@SiO₂ Decorated with P4VP Applied to Bisphenol A. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 2, p. 167–181, 2023.

VU, H. P. et al. A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. **Science of the Total Environment**, v. 743, p. 140630, 2020.

WANG, H. et al. Facile preparation of well-combined lignin-based carbon/ZnO hybrid composite with excellent photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 206–216, 2017a.

WANG, H. et al. One-pot in-situ preparation of a lignin-based carbon/ZnO nanocomposite with excellent photocatalytic performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 199, p. 193–202, 2017b.

WANG, H. et al. From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects. **Bioresource Technology**, v. 271, n. September 2018, p. 449–461, 2019.

XAVIER, F. D. et al. Evaluation of the simultaneous production of xylitol and ethanol from sisal fiber. **Biomolecules**, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2018.

XIE, H. et al. Bisphenol A adsorption and transport in loess and cationic surfactant/hydrophilic polymer modified bentonite liners. **Journal of Environmental Management**, v. 336, 15 jun. 2023.

YOUSEFINIA, S. et al. The efficient removal of bisphenol A from aqueous solution using an assembled nanocomposite of zero-valent iron nanoparticles/graphene oxide/copper: Adsorption isotherms, kinetic, and thermodynamic studies. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 243, 1 dez. 2021.

ZAFAR, F. F. et al. Adsorption kinetics analysis and optimization of Bisphenol A onto magnetic activated carbon with shrimp shell based precursor. **Biomass and Bioenergy**, v. 166, 1 nov. 2022.

ZHANG, B. et al. In situ synthesis of “brick and mortar”-type lignin-derived carbon/TiO₂ composite with a remarkable photocatalytic performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 97, p. 216–225, 25 maio 2021a.

ZHANG, Y. et al. Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excellent mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 150, n. March, p. 110389, 2021b.

ZHU, Y.; LI, Z.; CHEN, J. Applications of lignin-derived catalysts for green synthesis. **Green Energy and Environment**, v. 4, n. 3, p. 210–244, 2019.